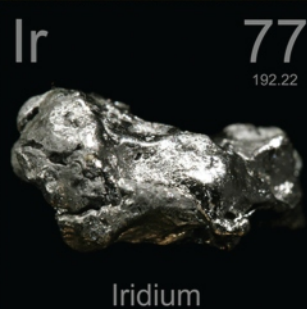
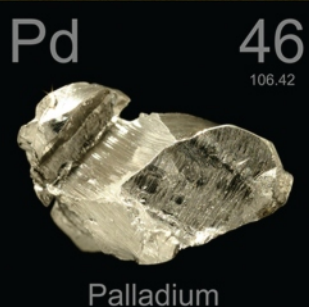
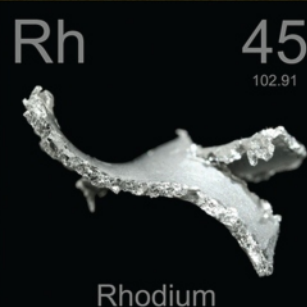
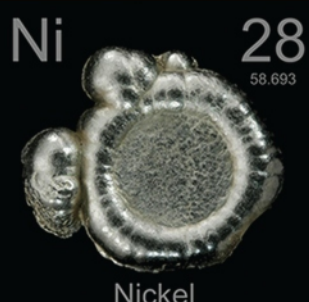


КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

Том 22, № 1
Vol. 22, No. 1
2020



КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Рецензируемый научный журнал

Выпускается 4 раза в год

Том 22, № 1, 2020

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf/issue/view/217>

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный 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:
Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract,
EBSCO, DOAJ

Адрес Редакции и Издателя
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (432) 2208445
<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 30.03.2020

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,4.
Тираж 50 экз. Заказ 166

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

Цена – свободная

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

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

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



© Воронежский государственный
университет, 2020

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. Селемев, 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)

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П.

Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция

Ахметханов Р. М., Садритдинов А. Р., Захаров В. П., Шуришина А. С., Кулиш Е. И.

Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения

Бельчинская Л. И., Жужукин К. В., Барков К. А., Ивков С. А., Терехов В. А., Домашевская Э. П.

Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомное строение природных алюмосиликатов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита

Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шевцова К. А., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Ивашенко Д. В., Фахми А., Паньков В. В.

Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей

Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Раменская Л. М.
Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом

Грушевская С. Н., Введенский А. В., Зайцева В. О.
Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

Зайончковский В. С., Антошина И. А., Аунг Чжо Чжо, Исаев Е. И., Миляев И. М.
Рентгенодифракционное исследование тонких металлических пленок с магнитными слоями сплава Fe-Cr-Co

Зенищева А. В., Семенов В. Н., Кузнецов В. А., Куцев П. О.

Синтез и гидратационные свойства суперабсорбента «Твердая вода»

Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А.

Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$

Некипелов С. В., Мингалева А. Е., Петрова О. В., Сивков Д. В., Объедков А. М., Каверин Б. С., Богачук Д. В., Скандаков Р. Н., Сивков В. Н.
NEXAFS- и XPS-исследования композитов Cr/МУНТ

3 *Паринова Е. В., Марченко Д., Федотов А. К., Коюда Д. А., Федотова Ю. А., Овсянников Р., Турищев С. Ю.*

Спектромикроскопические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения

11 *Попов П. А., Кузнецов С. В., Круговых А. А., Митрошенков Н. В., Балабанов С. С., Федоров П. П.*

Исследование теплопроводности PbS, $CuFeS_2$, ZnS

18 *Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Шевелюхина А. В., Канныкин С. В., Проскурина Е. Ю., Нерушев А. В.*
Фазовые равновесия в системе Sn-As-Sb при концентрации олова менее 50 мол.%

Томина Е. В., Сладкопевцев Б. В., Донцов А. И., Перфильева Л. И., Миттова И. Я.

Влияние наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на процесс термического оксидирования GaAs, состав и морфологию формируемых плёнок

28 *Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Куравый В. Г.*

Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

48 *Домашевская Э. П.*
К 90-летию лауреата Нобелевской премии академика Жореса Ивановича Алферова

Поздравляем профессора Павла Павловича Федорова 144

Шаблон для статьи – редакция 2020 года 146

Аннотации на английском языке 153

66

75



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

Поступила в редакцию 26.01.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.4'161 + 546.65'161

Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция

©2020 А. А. Александров^{✉,a,b}, М. Н. Маякова^b, В. В. Воронов^b, Д. В. Поминова^b,
С. В. Кузнецов^b, А. Е. Баранчиков^c, В. К. Иванов^c, Е. И. Лысакова^a, П. П. Фёдоров^b

^aРоссийский технологический университет – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, пр. Вернадского, 86, Москва 119571, Российская Федерация

^bИнститут общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Исследование посвящено созданию люминофора на основе фторида кальция, легированного редкоземельными элементами: 5% Yb, 1% Er, с использованием методики синтеза из раствора в расплаве.

В качестве растворителя использован нитрат натрия NaNO_3 , в качестве фторирующего агента – фторид натрия NaF . Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В ходе работы исследовано влияние параметров синтеза на фазовый состав и морфологию частиц. Было установлено, что для формирования однофазных образцов – твёрдых растворов на основе фторида кальция – необходимо проводить синтез при температуре не ниже 400 °С, оптимальная продолжительность выдержки составила 3 ч. Установлен состав полученных образцов, он отличается от номинального и может быть записан как $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb}, \text{Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$. Показано, что совместное вхождение натрия и ионов редкоземельных элементов повышает границы растворимости фторида натрия во фториде кальция. Энергетический выход люминесценции составил 1.21 %.

По результатам работы был получен новый материал, обладающий ап-конверсионными свойствами.

Ключевые слова: люминофоры, раствор-расплавный синтез, неорганические фториды, ап-конверсия, нанопорошки, редкоземельные элементы.

Для цитирования: Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 3–10. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

1. Введение

Антистоксова люминесценция, или ап-конверсия – явление, при котором люминофор в результате взаимодействия с возбуждающим электромагнитным излучением с определённой длиной волны испускает излучение с меньшей длиной волны, и, соответственно, большей энергией. Это явление было независимо откры-

то Овсянкиным, Феофиловым [1] и Озелем [2] в середине 60-х гг. прошлого столетия. С того времени было создано немало ап-конверсионных люминофоров. Одним из самых перспективных классов соединений для создания ап-конверсионных люминофоров являются фториды. Благодаря низкой энергии фононов, механическим и оптическим свойствам, а также высокой изоморфной ёмкости они служат хорошими матрицами для легирования редкоземельными ионами.

✉ Александров Александр Александрович,
e-mail: alexandrov1996@yandex.ru



Из-за высокого энергетического выхода люминесценции среди фторидных матриц наиболее востребованными являются гексагональные модификации NaYF_4 [3] и NaGdF_4 [4], а также фториды щелочноземельных элементов, легированные Yb^{3+} , Er^{3+} [3,5–6].

В настоящее время разработано несколько основных методов синтеза фторидов, включая соосаждение из водных растворов [7–8], гидротермальный [9–10], сольватермальный [5], золь-гель [11], механохимический [12], раствор-расплавный [13], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [6] и термическое разложение прекурсора [14]. Существует также группа методов, в которых ионные жидкости используются в качестве фторирующих агентов, темплатов и среды для проведения реакции [15–16].

Поиск новых ап-конверсионных люминофоров, а также разработка новых методов синтеза является актуальной задачей. Своё применение ап-конверсионные люминофоры находят во многих областях науки и техники [17], создание солнечных батарей [18], термометрия [19]. Из других задач, решаемых с использованием ап-конверсионных материалов, можно выделить визуализацию инфракрасного излучения [20], а также создание люминофоров белого света [21].

Целью настоящей работы являлось получение ап-конверсионного люминофора на основе матрицы фторида кальция со структурой флюорита, легированного редкоземельными элементами (РЗЭ). Ввиду ряда недостатков методики соосаждения из водных растворов [6] была поставлена задача подобрать оптимальные условия синтеза однофазных порошков фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, при синтезе из раствора в расплаве. Выбор соотношения легирующих редкоземельных ионов – 5 мол.% Yb^{3+} и 1 мол.% Er^{3+} обусловлен тем, что наилучший энергетический выход для аналогичной флюоритовой матрицы SrF_2 лежит в диапазоне концентраций Yb^{3+} от 2 мол.% до 12 мол.%, Er^{3+} от 0.25 мол.% до 2.25 мол.% [3, 22].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы: четырёхводный нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), шестиводный нитрат иттербия $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), пятиводный нитрат эрбия $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), нитрат натрия NaNO_3 (Химмед, Х.Ч.) и фторид натрия NaF

(Ланхит, Ч.Д.А.). Вещества использовали без дополнительной очистки.

Образцы были получены посредством методики синтеза из раствора в расплаве [13]. Навески гидратов нитратов кальция и РЗЭ гомогенизируют в агатовой ступке. Затем к смеси добавляют нитрат натрия, который выступает в качестве растворителя и среды, в которой происходит химическая реакция. В полученную смесь добавляют фторид натрия, использующийся в качестве фторирующего агента. Смесь гомогенизируют, переносят в фарфоровый глазурованный тигель, накрывают крышкой и выдерживают при температуре 300 или 400 °С в течение 1 или 3 ч. После остывания тигля реакционную массу извлекают и переносят в полипропиленовый реактор, в котором образцы отмывают от нитратов. Реактор заливают бидистиллированной водой в объёме 900 мл, помещают внутрь якорь магнитной мешалки и перемешивают в течение 30 мин, определяют наличие нитрат-ионов при помощи качественной реакции на дифениламин. В среднем для удаления нитратов достаточно трёх промывок. После последней промывки образцы сушат на воздухе при температуре ~60 °С в течение 4 ч.

Характеризацию полученных образцов осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и люминесцентной спектроскопии. РФА был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advanced (Германия) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Обработку полученных порошковых дифрактограмм проводили с использованием программного обеспечения DifWin и Powder2.0 ($\Delta Q < 10$). Размер частиц и морфологию образцов изучали с помощью РЭМ на электронном растровом микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments XMAX (Великобритания) (80 мм²) для рентгеноспектрального микроанализа. Спектроскопические исследования включали в себя регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и диффузионно-рассеянного возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 300–1000 нм, а также расчёта энергетического выхода (EQ) ап-конверсионной люминесценции. Для проведения измерений была использована схема, состоящая из оптоволоконного спектрометра LESA-01-BIOSPEC (BIOSPEC, Россия), оснащённого программным обеспечением UnoMomento, и модифицированной интегрирующей сферой (Avantes,

Нидерланды), соединённых оптоволоконными световодами [23].

Для проведения измерений образец (порошок, зажаты между двумя покровными стёклами), помещался внутрь интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение от диодного лазера с длиной волны 974 нм фокусировалось на образец таким образом, чтобы плотность мощности на поверхности образца составляла 1 Вт/см². Интегрирующая сфера была предварительно откалибрована с помощью светодиодов с различными длинами волн и известной мощностью, измеренной с помощью прибора LabMax®-ТО (Coherent, США) [24]. Рассеянное лазерное излучение и ап-конверсионная люминесценция собирались оптоволоконными световодами и передавались на спектрометр. Расчёт энергетического выхода люминесценции осуществлялся по формуле:

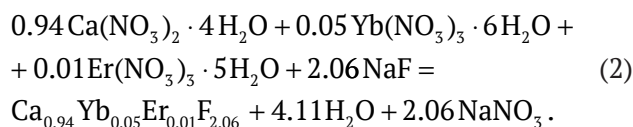
$$EQ = \frac{P_e^S}{P_{974_ab}^S} = \frac{P_e^S}{P_{974_sc}^R - P_{974_sc}^S}, \quad (1)$$

где P_e^S – мощность излучения образца в видимом диапазоне, $P_{974_ab}^S$ – мощность лазера, поглощённая образцом. Последняя равняется разности между $P_{974_sc}^R$ – мощностью рассеянного излучения от непоглощающего образца сравнения и $P_{974_sc}^S$ – мощностью рассеянного излучения от изучаемого образца.

3. Результаты и обсуждение

В ходе работы было выполнено несколько синтезов. Образец № 1 по номинальному составу представлял собой индивидуальный фторид

кальция. Остальные синтезы были выполнены с расчётом на получение продукта с номинальным составом $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$, по уравнению:



Условия синтеза и практический выход представлены в табл. 1.

Рентгенограммы синтезированных образцов представлены на рис. 1, а результаты расчёта параметров решётки и величин областей когерентного рассеяния (ОКР) – в табл. 2.

Пики кубической фазы проиндексированы для всех рентгенограмм, они отнесены к флюоритовой фазе – фториду кальция (карточка JCPDS # 35-0816). Второй и третий образцы содержат, помимо кубической, примесь гексагональной фазы. На рентгенограммах образцов № 4 и № 5 имеют место пять пиков, появляется пик (200), погашенный в индивидуальном фториде кальция. Пики кубической фазы уширены. Для расчёта размеров ОКР было использовано уравнение Селякова–Шеррера.

Параметры кубической фазы образцов № 2 и № 3 совпадают с параметрами индивидуального фторида кальция $a = 5.463 \text{ \AA}$. Образцы № 4 и № 5 – однофазные. Параметр решётки кубической фазы в них должен увеличиваться, поскольку в кристаллическую решётку входят ионы редкоземельных элементов [25]. Однако параметры решётки образцов № 4 и № 5 оказались меньше, чем параметр решётки индивидуального CaF_2 . Данный факт указывает на вхожде-

Таблица 1. Условия синтеза и практический выход образцов

Номер образца	Шифр образца	Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, ч	Соотношения исходных реагентов, мол. $(\text{M}, \text{Ln})(\text{NO}_3)_x:\text{NaF}:\text{NaNO}_3$	Практический выход, масс. %
1	F1804	300	1	1:3:2	87.0
2	F1814	300	1	1:3:2	86.2
3	F1826	300	3	1:3:2	91.2
4	F1699	400	1	1:3:10	77.2
5	F1836	400	3	1:3:2	76.0

Таблица 2. Результаты РФА

Номер образца	Параметр решётки a (кубической фазы), Å	Размеры ОКР, нм
1	5.460(1)	32
2	5.463(2)	24
3	5.464(1)	24
4	5.452(1)	23
5	5.455(1)	41

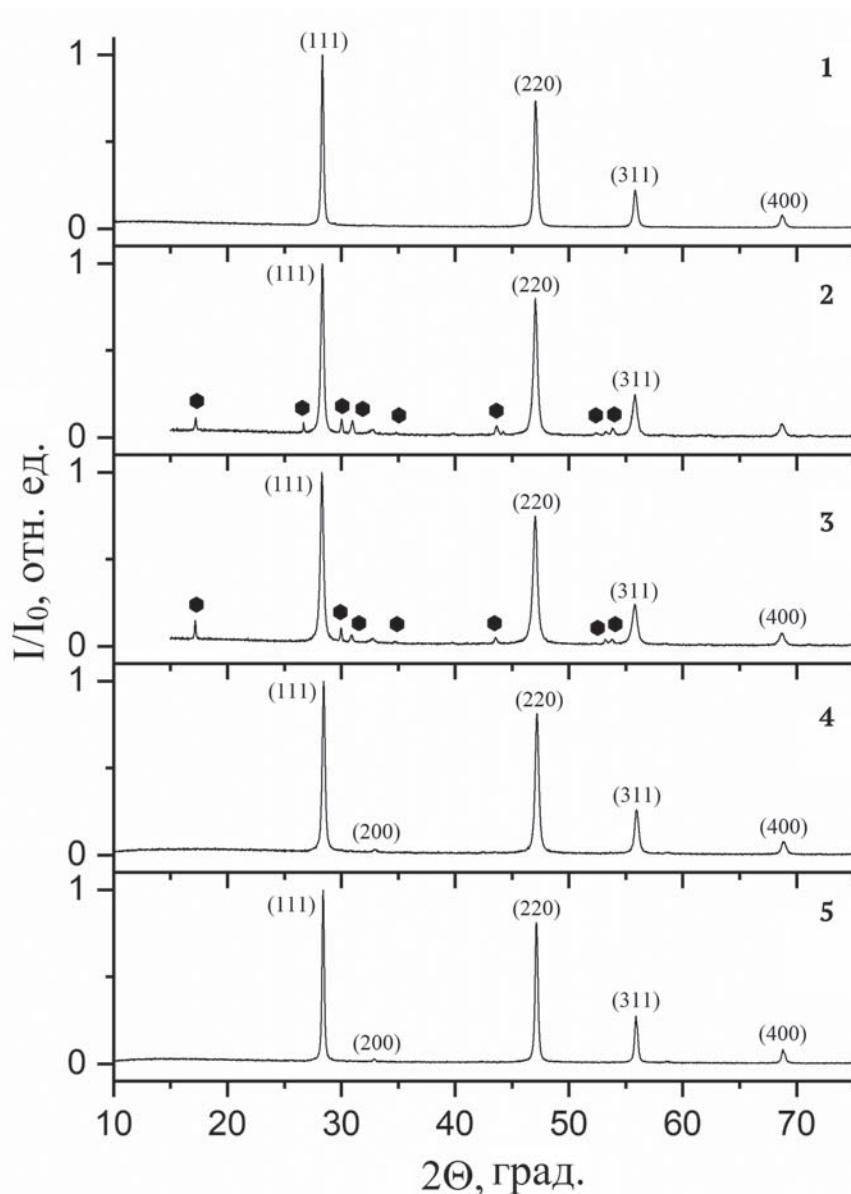


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов. Точками обозначены пики гексагональной фазы со структурой NaYF_4 . Обозначения образцов соответствуют табл. 1

ние в кристаллическую решётку ионов с меньшим ионным радиусом, что может иметь место, поскольку в системе присутствует большое количество натрия. По данным РСМА, приведённым в табл. 3, в образцах действительно присутствует натрий, причём в количестве, соизмеримом с содержанием редкоземельных ионов. Содержание эрбия находится на уровне погрешности метода исследования.

Таким образом, однофазные образцы имеют состав, отличный от номинального. Имеет место вхождение натрия в решётку, сопряжённое с вхождением РЗЭ. Изоморфные замещения могут быть записаны как



где $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$. Такое совместное вхождение расширяет границы изоморфизма для иона натрия. В системе $\text{NaF} - \text{CaF}_2$ максимальная растворимость составляет 2.2 мол.% [26]. Гетеровалентный изоморфизм такого типа распространён в системах $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ [27-28].

Для образцов №3, №4 и №5 были сделаны микрофотографии РЭМ, они приведены на рисунках 2-4.

Таблица 3. Результаты РСМА по катионам, в пересчёте на атомные проценты

Номер образца	Na, ат.%	Ca, ат.%	Yb, ат.%
4	6	88	6
5	6	88	6

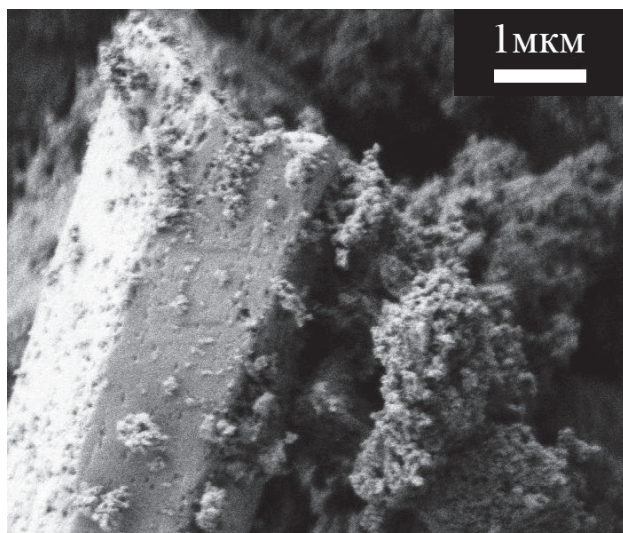


Рис. 2. Микрофотография РЭМ образца № 3

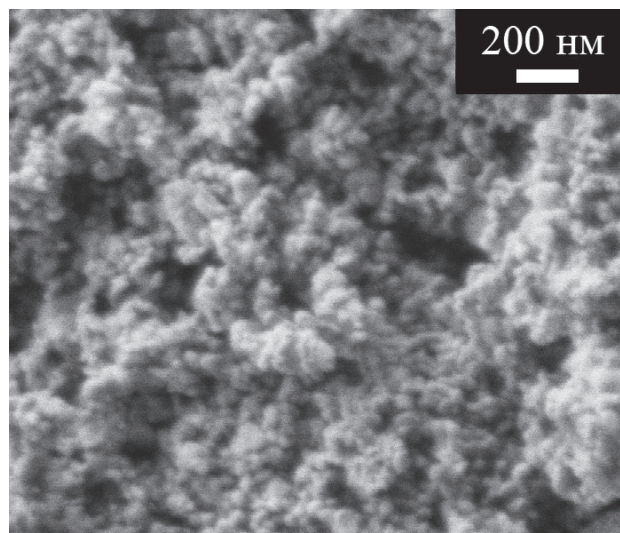


Рис. 3. Микрофотография РЭМ образца № 4

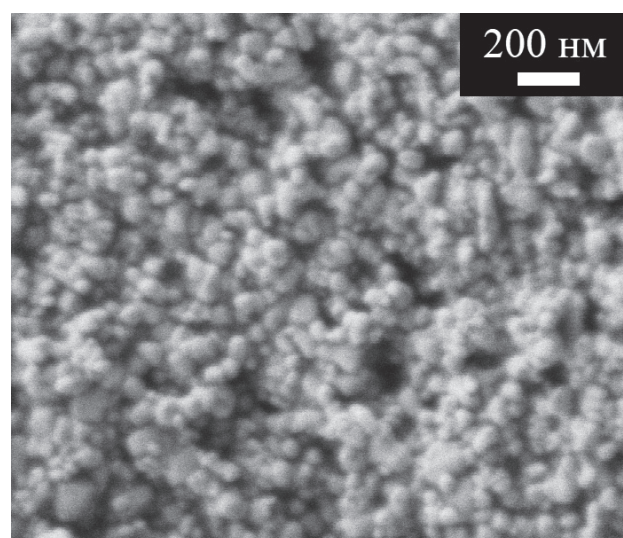


Рис. 4. Микрофотография РЭМ образца № 5

На рис. 2 видна стержнеобразная частица гексагонального сечения с размерами порядка нескольких микрон, которую окружают агломерированные мелкие частицы (несколько десятков нанометров) без определённой огранки, что косвенно подтверждает двухфазность образца № 3. Морфологическая однородность и высокая дисперсность частиц образцов № 4 и № 5 следует из микрофотографий, приведённых на рис. 3 и рис. 4. Видно, что частицы в образце № 5 несколько крупнее, чем в образце № 4, что согласуется с результатами расчётов ОКР. При этом средние размеры частиц в обоих образцах не превышают 120 нм.

Спектры люминесценции образцов № 4 и № 5 приведены на рис. 5.

В спектрах люминесценции образцов присутствуют зелёные (510–575 нм) и красная (625–670 нм) полосы, соответствующие излучательным переходам ионов эрбия ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Значения энергетического выхода составили 0.02 % для образца № 4 и 1.21 % для образца № 5. Разница в величинах энергетического выхода может быть связана с тем, что частицы в образце № 5 более крупные (из-за большего времени синтеза), что приводит к увеличению отношения объёма частиц к поверхности.

На основании полученных данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, при температуре 300 °С формируются двухфазные образцы, а с повышением температуры исчезает гексагональная фаза $NaLnF_4$, где $Ln = (Yb, Er)$. Образцы, полученные при 400 °С, по данным РФА однофазны. При этом рассчитанные параметры решётки меньше, чем у фторида кальция, несмотря на вхождение в кристаллическую решётку ионов РЗЭ. Предположение о вхождении в решётку ионов натрия было подтверждено результатами РСМА, содержание натрия измеримо с содержанием Yb^{3+} и Er^{3+} . Таким образом, при обработке методики был получен новый материал $CaF_2 : Na^+, Yb^{3+}, Er^{3+}$, обладающий ап-конверсионными свойствами.

Во-вторых, применение РЭМ позволило описать морфологию частиц однофазных порошков – частицы обладают сферической формой с высокой степенью однородности и узким диапазоном распределения частиц по размерам. При увеличении продолжительности выдержки рост частиц продолжается, размеры частиц составляют 60–120 нм, из-за этого растёт соотношение

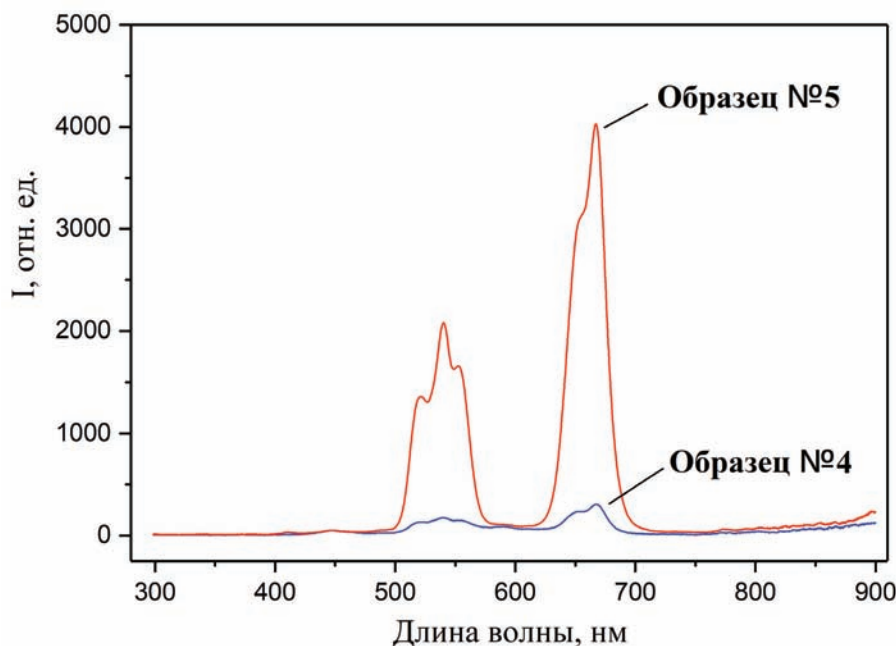


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов № 4 и № 5. Накачка образцов производилась лазером с длиной волны 974 нм

объёма к площади поверхности, что приводит к лучшим показателям люминесценции.

Спектры люминесценции подтверждают ап-конверсионные свойства материала. При возбуждении инфракрасным лазером с длиной волны 974 нм в видимой части спектра наблюдаются две полосы люминесценции: в зелёной и красной областях. Значение энергетического выхода люминесценции ниже, чем у аналогичного материала, полученного соосаждением из водных растворов: 1.21 % против 3.11 % [8]. Одним из факторов, определяющих такое поведение образцов, является вхождение натрия в кристаллическую решётку. Вместе с тем методика синтеза из раствора в расплаве обладает несколькими преимуществами. Протекание пирогидролитического замедлено, в частности данные РСМА подтверждают отсутствие примеси кислорода в образцах. Раствор-расплавный метод прост в исполнении, не требует работы с опасными реактивами, такими как плавиковая кислота, и не требует прецизионного соблюдения условий синтеза для воспроизведения результатов. Также не требуется дополнительная термическая обработка для удаления адсорбированной воды.

4. Выводы

В ходе работы были отработаны условия получения порошка фторида кальция, легированного ионами иттербия и эрбия с ап-конверсионными свойствами. Был получен однофазный об-

разец состава $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb}, \text{Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$, отличного от номинального. Зафиксировано вхождение ионов натрия в кристаллическую решётку образовавшегося твёрдого раствора. При этом совместное вхождение натрия и ионов РЗЭ повышает границы растворимости фторида натрия во фториде кальция 6 мол.% против 2.2 мол.% по литературным данным. Установлено влияние параметров синтеза на морфологию и фазовый состав частиц. При 300 °С формируются двухфазные образцы ($\text{CaF}_2 + \text{NaLnF}_4$), при 400 °С – однофазные. Увеличение длительности выдержки приводит к росту размеров частиц. Однофазный образец проявляет ап-конверсионные свойства, при накачке лазером с длиной волны 974 нм в спектре детектируются зелёная и красная полосы люминесценции. Данный материал может найти своё применение в различных биомедицинских приложениях, благодаря проявляемым им ап-конверсионным люминесцентным свойствам.

Благодарности

Исследования проводились на оборудовании ЦКП ИОФРАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах. *Письма в ЖЭТФ*. 1966;3(12): 494–497. Режим доступа: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/782/article_12079.pdf
2. Auzel F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. *C. R. Acad. Sci. B*. 1966;262: 1016–1019.
3. Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications. In: Tressaud A., Poeppelmeier K. (eds.) *Photonic and electronic properties of fluoride materials: Progress in fluorine science series*. Amsterdam: Elsevier; 2016. p. 7–31. DOI: <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
4. Kostiv U., Rajsiglova L., Luptakova D., Pluhacek T., Vannucci L., Havlicek V., Engstova H., Jirak D., Slouf M., Makovicky P., Sedlacek R., Horak D. Biodistribution of upconversion/magnetic silica-coated $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles in mouse models. *RSC Adv*. 2017;7: 45997–46006. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra08712h>
5. Zhao J., Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted solvothermal synthesis and upconversion luminescence of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci*. 2015;440: 39–45. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.031>
6. Rakov N., Maciel G. S., Xiao M. Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped SrF_2 powders prepared by combustion synthesis. *Electron. Mater. Lett*. 2014;10(5): 985–989. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-014-4030-9>
7. Zhiping Z., Yingsen Y., Quamin S., Xiaotang L., Bingfu L., Yun Y. Preparation and characterization of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ up-conversion phosphor. *Sci. Adv. Mater*. 2017;9(3-4): 523–527. DOI: <https://doi.org/10.1166/sam.2017.2334>
8. Вахренёв Р. Г., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Рябова А. В., Поминова Д. В., Воронов В. В., Фёдоров П. П. Исследование синтеза и люминесцентных характеристик фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, для биомедицинских приложений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 487–493. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/157>
9. Yu. S., Zhi Y., Su H. Hydrothermal synthesis and upconversion properties of $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2014;14: 3380–3386. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.7991>
10. Ansaru A. A., Yadav R., Rai S. B. Physicochemical properties of greatly enhanced photoluminescence of aqueous dispersible upconversion $\text{CaF}_2:\text{Yb}/\text{Er}$ nanoparticles. *Photochem. Photobiol. Sci*. 2017;16: 890–896. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6pp00448b>
11. Rehmer A., Scheurell K., Kemnitz E. Formation of nanoscopic CaF_2 via a fluorolytic sol-gel process for antireflective coatings. *J. Mater. Chem. C*. 2015;3: 1716–1723. DOI: <http://doi.org/10.1039/c4tc02510e>
12. Ritter B., Krahl T., Scholz G., Kemnitz E. Local Structures of Solid Solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0...0.5$) with fluorite structure prepared by sol-gel and mechanochemical syntheses. *J. Phys. Chem. C*. 2016;120(16): 8992–8999. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01834>
13. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a new medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6: 1–17. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
14. Ha J.-W., Sohn E.-H., Park I. J., Lee S.-B. Preparation of CaF_2 microspheres by thermal decomposition of trifluoroacetate precursor in molten salt medium. *Mater. Lett*. 2017;209: 357–359. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.029>
15. Chen C., Sun L.-D., Li Z.-X., Li L.-L., Zhong J., Zhang Y.-W., Yan C.-H. Ionic liquid-based route to spherical NaYF_4 nanoclusters with the assistance of microwave radiation and their multicolor upconversion luminescence. *Langmuir*. 2010;26(11): 8797–8803. DOI: <http://doi.org/10.1021/la904545a>
16. Guo H., Guo Y., Noh H. M., Moon B. K., Park S. H., Jeong J. H., Kim K. H. Elaboration, structure and luminescence of sphere-like $\text{CaF}_2:\text{RE}$ sub-microparticles by ionic liquids based hydrothermal process. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2016;16: 1146–1150. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10800>
17. Deng X., Dai Y., Liu J., Zhou Y., Ma P., Cheng Z., Chen Y., Deng K., Li X., Hou Z., Li C., Lin J. Multifunctional hollow $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -poly(2-Aminoethyl methacrylate) microspheres for Pt(IV) pro-drug delivery and tri-modal imaging. *Biomaterials*. 2015;50: 154–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.01.040>
18. Liang L., Liu Y., Bu C., Guo L., Sun W., Nuang N., Peng T., Sebo B., Pan M., Liu W., Guo S., Zhao X.-Z. Highly uniform, bifunctional core/double shell structured $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ hexagonal sub microprisms for high performance dye sensitized solar cells. *Adv. Mater*. 2013;25: 2174–2180. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201204847>
19. Balabhadra S., Debasu M. L., Brites C. D. S., Ferreira R. A. S. Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media. *J. Phys. Chem. C*. 2017;121: 13962–13968. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827>
20. Рожнова Ю. А., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного Ho^{3+} и Er^{3+} , для визуализаторов двухмикронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные*

границы. 2016;18(3): 408–413. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/150>

21. Rozhnova Yu. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Ermakov R. P., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Arbenina V. V., Osiko V. V., Fedorov P. P. White light luminophores based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated strontium fluoride powders. *Mater. Chem. Phys.* 2014;148: 201–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.032>

22. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I. A., Richards B. S., Turshatov A. Up-conversion quantum yields of SrF_2 : Yb^{3+} , Er^{3+} sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution. *J. Mater. Chem. C.* 2018;6: 598–604. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>

23. Yasyrkina D. S., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Fedorov P. P. Dependence of quantum yield of up-conversion luminescence on the composition of fluorite-type solid solution $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2013;4(5): 648–656. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/dependence-of-quantum-yield-of-up-conversion-luminescence-on-the-composition-of-fluorite-type-solid-solution-nay-1-x-yyb-xer-yf-4>

24. Ryabova A. V., Pominova D. V., Krut'ko V. A., Komova M. G., Loschenov V. B. Spectroscopic research of upconversion nanomaterials based on complex oxide compounds doped with rare-earth ion pairs: Benefit for cancer diagnostics by upconversion fluorescence and radio sensitive methods. *Photon Lasers Med.* 2013;2: 117–128. DOI: <https://doi.org/10.1515/plm-2013-0013>

25. Федоров П. П., Соболев Б. П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита. *Кристаллография.* 1992;37(5): 1210–1219.

26. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Маслов В. А., Сорокин Н. И., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Пыненко А. А., Усламина М. А., Нищев К. Н. Фазовая диаграмма системы $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ и электропроводность твердого раствора на основе CaF_2 . *ЖНХ.* 2016;61(11): 1529–1536. DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602361611005X>

27. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. P.1. The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides.* Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2000. 521 p.

Информация об авторах

Александров Александр Александрович, магистрант, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Российская Федерация; ст. лаб., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: alexandrov1996@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7874-7284>.

Маякова Мария Николаевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: mn.mayakova@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., зав. лаб., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Поминова Дарья Вячеславовна, к. ф.-м. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: pominovadv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3634-8709>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Баранчиков Александр Евгеньевич, к. х. н., зав. лаб., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2378-7446>.

Иванов Владимир Константинович, д. х. н., чл.-корр. РАН, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Лысакова Елена Иосифовна, к. х. н., доцент, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Российская Федерация; e-mail: elenalysakova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6298-5712>.

Федоров Павел Павлович, д. х. н., зав. отдела, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>

Поступила в редакцию 22.01.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.64

Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения

© 2020 Р. М. Ахметханов, А. Р. Садритдинов, В. П. Захаров, А. С. Шуршина, Е. И. Кулиш✉

Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, 450076 Уфа, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы является изучение реологических характеристик полимерной композиции на основе вторичного полипропилена и наполнителей растительного происхождения.

В работе использовали образец вторичного полипропилена, соответствующий первичному полипропилену марки FF/3350, представляющий собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Россия, Республика Башкортостан, г. Октябрьский). В качестве наполнителя были рассмотрены материалы, являющиеся отходами производств – лузга гречихи, полова (мякина) пшеницы, рисовая шелуха и древесная мука. Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) «PlastographEC» (Brabender, Германия). Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли на разрывной машине «ShimadzuAGS-X» (Shimadzu, Япония). Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре Haake MarsIII.

В ходе исследований было показано, что для всех изученных наполнителей имеет место увеличение вязкости расплава полипропилена при добавлении их в композицию. Показано, что по мере увеличения содержания наполнителя в системе не только увеличиваются их вязкие свойства, о чем свидетельствуют значения комплексной вязкости, но и их упругие характеристики. Установлено, что по мере наполнения полимера растительными компонентами, происходит закономерное увеличение модуля накоплений, что характерно для систем, проявляющих упругие свойства. Утверждается, что при использовании рисовой шелухи и древесной муки в качестве наполнителей формируются композиты, характеризующиеся высокими значениями модуля накоплений и соответственно повышенными значениями модуля Юнга. Было доказано, что оптимальным содержанием наполнителя является значение, соответствующее 10 mass.h.

Ключевые слова: полимерная композиция, реология, вторичный полипропилен, наполнитель растительного происхождения, вязкоупругие характеристики.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087.

Для цитирования: Ахметханов Р. М., Садритдинов А. Р., Захаров В. П., Шуршина А. С., Кулиш Е. И. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 11–17. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>

1. Введение

Разработка и создание полимерных композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья является серьезной научной задачей, особенно важной в случае использования таких крупнотоннажных полимеров, как полиэтилен или полипропилен [1–6]. Среди широ-

чайшего круга используемых при создании композитов наполнителей особый интерес представляют наполнители природного происхождения, получаемые на основе растительного сырья [7–13]. Введение природных наполнителей в полимерную матрицу позволяет не только снизить стоимость продукции за счет замены части полимера на дешевое сырье, но и частично решить

✉ Кулиш Елена Ивановна, e-mail: onlyalena@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

проблему биоразложения материала, а также создать материал с новыми свойствами [14–23].

Учитывая, что значения скоростей сдвига, реализуемых в процессах переработки полимеров методами экструзии и литья под давлением, достигает 1000 с^{-1} , очень высока вероятность возникновения нормальных напряжений, вызванных проявлением упругих свойств расплавом полимера. Введение наполнителя в еще большей степени может затруднить переработку, вследствие увеличения вязкости расплава полимера [24]. Более того, может иметь место не только увеличение вязкой, но и упругой составляющей вязкого течения. При этом принципиальная важность определения упругой составляющей связана с тем, что именно упругость может стать фактором, определяющим аномалии течения, такие как срыв струи, эффект Вайсенберга и др., которые ограничивают производительность и могут привести к браку [25–27].

Целью данной работы стало комплексное изучение реологических характеристик полимерной композиции на основе вторичного полипропилена (ВПП) и наполнителей растительного происхождения. При выборе наполнителя учитывались следующие требования:

- низкая себестоимость и доступность;
- экологическая безопасность продуктов биоразложения;
- возможность измельчения на стандартном измельчительном оборудовании;
- высокая температура термической деградации;
- быстрое биоразложение в условиях окружающей среды.

2. Экспериментальная часть

В работе использовали образец ВПП, соответствующий первичному полипропилену (ПП) марки FF/3350, представляющий собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Россия, Республика Башкортостан, г. Октябрьский).

В качестве наполнителя были рассмотрены материалы, являющиеся отходами производств – лузга гречихи, полова (мякина) пшеницы, рисовая шелуха и древесная мука. Характеристики используемых наполнителей представлены в табл. 1. Перед смешением наполнитель подвергали сушке в термощкафу при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в рас-

плаве на лабораторной станции (пластограф) «PlastographEC» (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Количество загружаемого полимерного композита составляло 25 г. Деформационно-прочностные свойства материала определяли на прессованных образцах материала толщиной 1 мм. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе «AutoMH-NE» (Carver, США) при $210 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине «ShimadzuAGS-X» (Shimadzu, Япония) при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин. Показатель текучести расплава (melt flow rate (MFR)) определяли при $190 \text{ }^\circ\text{C}$ и массе груза 2.16 кг на измерителе индекса текучести расплава. Деление композиции на отрезки производили каждые 30 с, полученные образцы взвешивали и рассчитывали среднюю массу. Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре Haake MarsIII при $220 \text{ }^\circ\text{C}$ в режиме осцилляции в диапазоне частот осцилляции от 0.01 до 100 Гц.

В осцилляционном режиме к образцу прикладывают переменное напряжение сдвига с малой амплитудой $\tau(t) = \tau_0 e^{i\omega t}$ и регистрируют его деформацию $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$, имеющую фазовый сдвиг δ относительно напряжения. Угловая скорость ω связана с частотой колебаний следующим образом:

$$\omega = 2\pi f,$$

где частота f дана в Гц (1 Гц = цикл/с); размерность ω – 1/с или рад/с.

Общее сопротивление образца приложенной деформации, называемое комплексным модулем G^* определяют как:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0(t)}{Y_E(t)}.$$

Таблица 1. Характеристики используемых наполнителей

Наполнитель	Химический состав, % [28–31]		Средний диаметр, мм
	целлюлоза	лигнин	
Древесная мука	42.0	31.0	0.17
Рисовая шелуха	48.9	19.1	0.20
Лузга гречихи	29.4	34.7	0.24
Полова (мякина) пшеницы	51.0	19.5	0.19

В этом уравнении величины G' и G'' обозначают:

$$G' = G^* \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta - \text{модуль накоплений};$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta - \text{модуль потерь}.$$

Термин «модуль накопления» указывает на то, что энергия напряжения была временно запасена в процессе испытания, но она может быть впоследствии возвращена. Термин «модуль потерь» говорит о том, что энергия, использованная для инициирования течения, необратимо перешла в теплоту («потеряна»).

3. Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что в соответствии с законом Ньютона, вязкость является величиной постоянной, которая не должна зависеть ни от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, ни от частоты воздействия f (при проведении испытаний в режиме осцилляции), т. е. $\eta \sim f^n$, где $n = 0$. Показатель n легко определяется как тангенс угла наклона логарифмической зависимости вязкости от частоты осцилляции. Однако зачастую течение жидкостей не подчиняется закону Ньютона. Например, при течении псевдопластичных жидкостей, к которым относят и растворы, и расплавы полимеров, характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига (частоты осцилляции), а значение показателя n в степенной зависимости вязкости от скорости сдвига или частоты осцилляции имеет значения $n < 1$.

На рис. 1 представлены кривые зависимости комплексной вязкости от частоты осцилляционного воздействия в прямых и логарифмических координатах для расплава ВПП белый мастербач, наполненного 2 и 10 % масс. древесной муки. Для остальных наполнителей кривые имеют аналогичный вид.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что, во-первых, расплавы ВПП как в отсутствие наполнителя, так и в их присутствии, ведут себя как типичные псевдопластичные жидкости, вязкость которых уменьшается с увеличением частоты осцилляции. Во-вторых, для всех изученных наполнителей их добавление в композицию приводит к однозначному увеличению вязкости. При этом, чем больше наполнителя содержит композиция, тем сильнее выражена аномалия вязкости. Об этом свидетельствуют отклонения тангенса угла наклона в зависимости комплексной вязкости от частоты, определенной в логарифмических координатах (табл. 2). Для всех изученных нами систем тангенс угла наклона отличен от нуля, причем, чем больше наполнителя содержится в композиции, тем больше (по абсолютному значению) значение тангенса угла наклона, характеризующее степень выраженности аномалии вязкости. Видно, что для всех четырех изучаемых наполнителей – древесной муки, рисовой шелухи, мякины и лужги гречихи, значения тангенса наклона отклоняются от нулевого значения, характеризующего ньютоновскую жидкость.

Совокупные данные представлены в табл. 2.

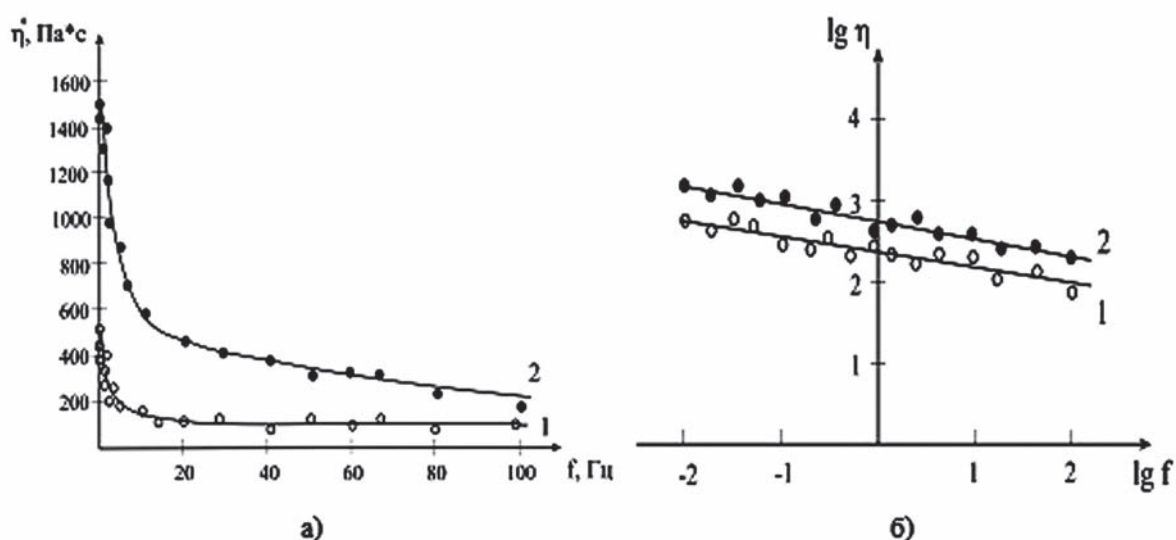


Рис. 1. Зависимость комплексной вязкости ВПП, определенной в осцилляционном режиме в прямых (а) и логарифмических (б) координатах, содержащего 2 (1) и 10 (2) % масс. древесной муки

Таблица 2. Результаты исследования аномалии вязкости вторичных полимеров, наполненных природными наполнителями

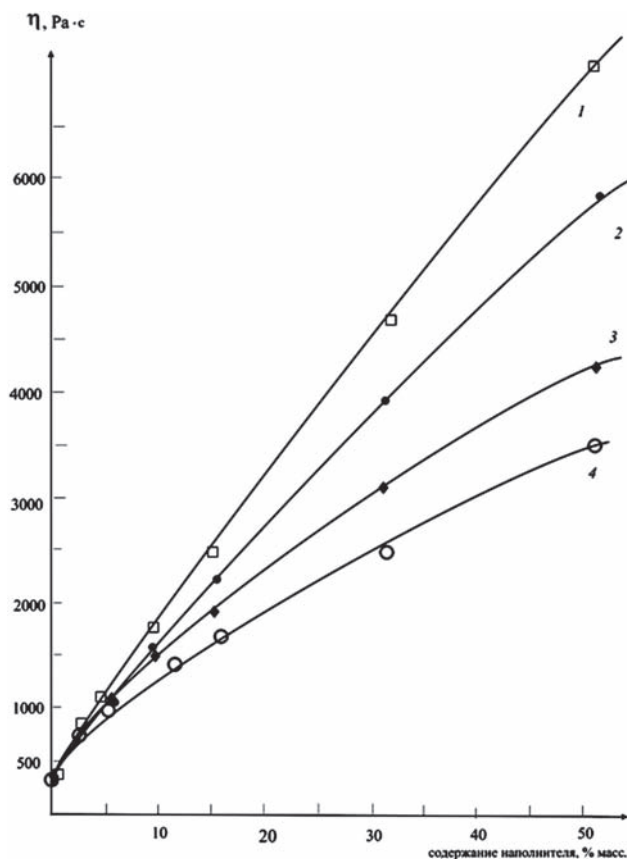
Полимер	Наполнитель	Содержание наполнителя, % масс.	Тангенс угла наклона в зависимости вязкости от частоты осцилляции
белый мастербач	мякина	2	-0.15
		5	-0.16
		10	-0.18
		15	-0.21
		30	-0.26
	лузга гречихи	2	-0.15
		5	-0.16
		10	-0.17
		15	-0.18
		30	-0.19
	древесная мука	2	-0.15
		5	-0.16
		10	-0.18
		15	-0.21
		30	-0.27
	рисовая шелуха	2	-0.12
		5	-0.15
		10	-0.16
		15	-0.18
		30	-0.24

В-третьих, по мере увеличения содержания наполнителя в системе не только увеличиваются их вязкие свойства, о чем свидетельствуют значения комплексной вязкости (рис. 2) и MFR (рис. 3), но и их упругие характеристики. Этот вывод может быть сделан на основании анализа зависимостей модулей накоплений и потерь от частоты осцилляции.

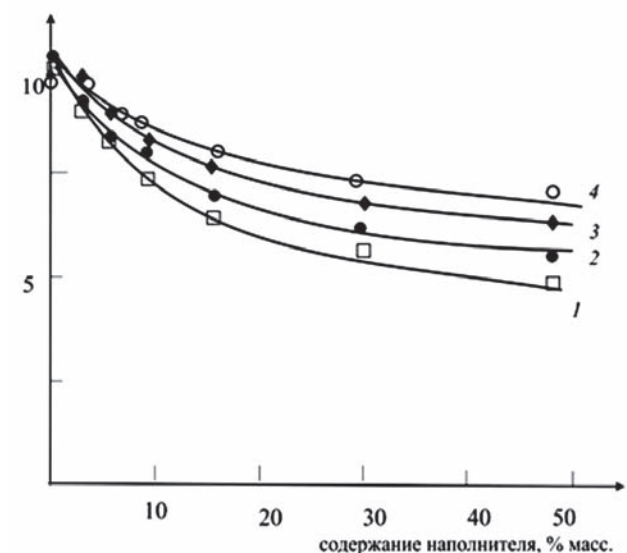
Установлено, что по мере наполнения полимера растительными компонентами, происходит закономерное увеличение модуля накоплений (рис. 4). Такое поведение системы является характерным для систем, проявляющих свои упругие свойства. Наибольшие значения модуля накоплений имеют композиты, наполненные рисовой шелухой и древесной мукой. Наполнители лузга гречихи и мякина повышают упругие свойства расплава ВПП в меньшей степени.

Значение модуля потерь от содержания наполнителя в композите проходит через максимум (рис. 5).

Более того, можно отметить, что при содержании наполнителя в композиции более

**Рис. 2.** Зависимость комплексной вязкости, определенной при частоте осцилляции 0,01 Hz от содержания в системе рисовой шелухи (1), древесной муки (2), лузги гречихи (3) и мякины (4)

ПТР, г/10 мин.

**Рис. 3.** Зависимость ПТР композиции на основе ВПП от содержания в системе рисовой шелухи (1), древесной муки (2), лузги гречихи (3) и мякины (4)

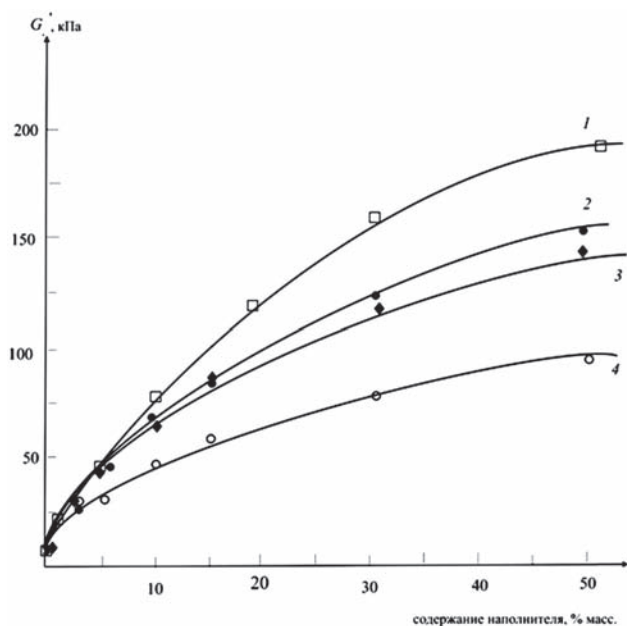


Рис. 4. Зависимость модуля накоплений, определенного при частоте осцилляции 100 hertz, от содержания в системе рисовой шелухи (1), древесной муки (2), лузги гречихи (3) и мякины (4)

10 масс.%. общее увеличение сопротивляемости системы процессу течения обусловлено именно увеличением упругой составляющей вязкого течения.

Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения позволяет проанализировать влияние природы наполнителя на стойкость композитов к механическим воздействиям.

Например, наблюдается корреляция на качественном уровне реологических данных, определенных в осцилляционном режиме, и значениями модуля упругости из данных деформационно-прочностных измерений. Можно отметить, что по характеру изменений модуля Юнга E все анализируемые наполнители действуют на полимер однозначным образом – претерпевают экстремальное изменение в области состава, соответствующего 10 масс.% наполнителя (рис. 6). Максимальные показатели модуля Юнга имеют композиты, наполненные рисовой шелухой и древесной мукой, т. е. именно те, для которых максимальное значение имели модули накоплений.

Таким образом, на основании проделанного эксперимента, проведенного в диапазоне частот осцилляции от 0.01 до 100 Гц, для анализируемого образца ВПП максимальные значения вязкости реализуются при использовании в качестве

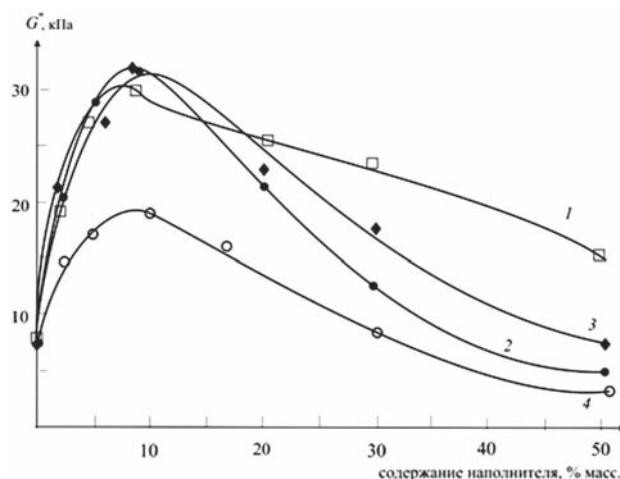


Рис. 5. Зависимость модуля потерь, определенного при частоте осцилляции 100 hertz от содержания в системе рисовой шелухи (1), древесной муки (2), лузги гречихи (3) и мякины (4)

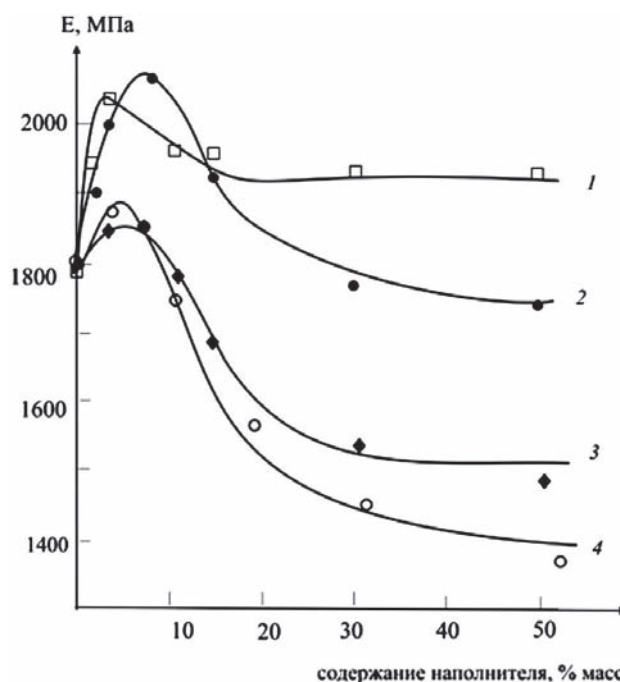


Рис. 6. Зависимость модуля Юнга композиции на основе ВПП от содержания в системе рисовой шелухи (1), древесной муки (2), лузги гречихи (3) и мякины (4)

наполнителя рисовой шелухи и древесной муки, а минимальные – для мякины и лузги гречихи. Именно при использовании в качестве наполнителей рисовой шелухи и древесной муки формируются композиты, характеризующиеся высокими значениями модуля накоплений и соответственно повышенными значениями модуля Юнга. Оптимальным содержанием

наполнителя является значение, соответствующее 10 масс.%, при превышении которого упругие свойства расплава полимера возрастают настолько, что это сопровождается ухудшением перерабатываемости композитов и их деформационно-прочностных показателей.

4. Выводы

1. Введение наполнителя во всех изученных случаях приводит к увеличению комплексной вязкости и уменьшению MFR. Чем больше наполнителя содержит композиция, тем сильнее выражена аномалия вязкости, т. е. сильнее проявляется зависимость вязкости от частоты осцилляции.

2. По мере увеличения содержания наполнителя в системе не только увеличиваются их вязкие свойства, но и их упругие характеристики. При содержании наполнителя в композиции более 10 масс.% общее увеличение сопротивляемости системы процессу течения обусловлено именно увеличением упругой составляющей вязкого течения, поскольку модуль накопленных продолжает расти, а модуль потерь начинает уменьшаться.

3. По характеру изменений модуля Юнга все анализируемые наполнители действуют на полимер однозначным образом – имеют максимальные значения в области состава, соответствующего 10 масс.% наполнителя. Таким образом, именно состав 10 масс.ч. наполнителя следует признать оптимальным.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Айзинсон И. Л. *Основные направления развития композиционных термопластичных материалов*. М.: Химия; 1988. 48 с.
2. Ричардсон М. *Промышленные полимерные композиционные материалы*. М.: Химия; 1980. 472 с.
3. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопян Н. С. *Принципы создания композиционных материалов*. М.: Химия; 1990. 238 с.
4. Черкашина А. Н., Рассоха А. Н. Полимерные композиции на основе вторичного полипропилена. *Актуальные научные исследования в современном мире*. 2018;33(1–8): 125–131. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32366668>
5. Тверитникова И. С., Кириш И. А., Помогова Д. А., Банникова О. А., Безнаева О. В., Романова В. А. Разработка многослойного упаковочного

материала на основе полиолефиновых смесей, модифицированных сополимером этилена с пропиленом, для хранения пищевых продуктов. *Техника и технология пищевых производств*. 2019;49(1): 135–143. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=39276460>

6. Kakhramanov N. T., Mustafayeva F. A., Allakhverdiyeva Kh. V. Technological features of extrusion of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers. *Азербайджанский химический журнал*. 2019;4: 11–16. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41570283>

7. Шкуро А. Е., Глухих В. В., Кривоногов П. С., Стоянов О. В. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор). *Вестник Казанского технологического университета*. 2014;17(21): 160–163. Режим доступа: https://www.kstu.ru/article.jsp?id_e=23840&id=1910

8. Кац Г. С., Милевски Д. В. (ред.) *Наполнители для полимерных композиционных материалов*. М.: Химия; 1981. 736 с.

9. Алимов И. М., Магруппов Ф. А., Ильхамов Г. У. Влияние фракционного состава древесных частиц на физико-механические свойства древесно-полимерных материалов на основе вторичных полиолефинов. *Деревообрабатывающая промышленность*. 2019;1: 18–25. Режим доступа: http://dop1952.ru/catalogue-statue_id-298.html

10. Dobah, Y., Zampetakis, I., Ward, C., Scarpa, F. Thermoformability characterisation of Flax reinforced polypropylene composite materials. *Composites Part B: Engineering*. 2020;184(1): 107727. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107727>

11. Prachayawarakorn J., Pomdage W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. *Materials and Design*. 2014;61: 264–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.051>

12. Ibrahim H., Farag M., Megahed H., Mehanny S. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. *Carbohydr Polym*. 2014;101(1): 11–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.051>

13. Cavdar A. D., Mengeloplü F., Karakus K. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*. 2015;60: 6–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.09.078>

14. Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.* 2012;37(11): 1552–1596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>

15. Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S. *Handbook of multiphase polymer systems*. Chichester:

John Wiley and Sons Ltd.; 2011. 1034 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119972020>

16. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. USA: Taylor&Francis Group; 2005. 896 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203508206>

17. Faruk O., Sain M. *Biofiber reinforcements in composite materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.; 2015. 772 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-122-1.50028-9>

18. Jose J., Nag A., Nando G. B. Environmental ageing studies of impact modified waste polypropylene. *Iran Polym. J.* 2014;23(8): 619–636. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0256-5>

19. Utracki L. A. *Polymer blends handbook*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0335465>

20. Wang Y.-Z., Yang K.-K., Wang X.-L., Zhou Q., Zheng C.-Y., Chen Z.-F. Agricultural application and environmental degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films. *J. Polym. Environ.* 2004;12: 7–10. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000003122.71316.8e>

21. Koutny M., Sancelme M., Dabin C., Pichon N., Delort A.-M., Lemaire J. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polym. Degrad. Stab.* 2006;91(7): 1495–1503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.007>

22. De La Orden M. U., Montes J. M., Martínez Urreaga J., Bento A., Ribeiro M. R., Pérez E., Cerrada M. L. Thermo and photo-oxidation of functionalized metal-locene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups. *Polym. Degrad. Stab.* 2015;111(10): 78–88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.023>

23. Yusak N. A. M., Mohamed R., Ramli M. A. Mechanical analyses of polyethylene/polypropylene blend with photodegradant. *J. Appl. Sci. Agric.* 2014;9(11): 300–305.

24. Липатов Ю. С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия; 1977. 304 с.

25. Schramm G. *A practical approach to rheology and rheometry*. 2nd edition. Federal Republic of Germany, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH; 2000. 291 p.

26. Соколов А. В., Roedolf D. Введение в практическую реологию полимеров. *Пластические массы*. 2018;(5–6): 31–34. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35193338>

27. Lazdin R. Y., Zakharov V. P., Shurshina A. S., Kulish E. I. Assessment of rheological behavior of secondary polymeric raw materials in the conditions corresponding to processing of polymers by method of extrusion and injection molding. *Letters on Materials*. 2019;9(1): 70–74. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-70-74>

28. Bledzki A. K., Mamuna A. A., Volk J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*. 2010;70(5): 840–846. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.022>

29. Nourbakhsh A., Ashori A., Tabrizi A. K. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish. *Composites Part B: Engineering*. 2014;56: 279–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.028>

30. Ashori A., Nourbakhsh A. Mechanical behavior of agro-residue-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;111(5): 2616–2620. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.29345>

31. Вураско А. В., Минакова А. Р., Гулемина Н. Н., Дрикер Б. М. Физико-химические свойства целлюлозы, полученной окислительно-органо-солевным способом из растительного сырья. *Леса России в XXI веке: Материалы первой международной научно-практической интернет-конференции, 30 июня 2009, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова; 2009. с. 126–130.

Информация об авторах

Ахметханов Ринат Маснавич, д. х. н., доцент, декан, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: rimasufa@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>.

Садридино Айнур Радикович, аспирант, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0517-9834>.

Захаров Вадим Петрович, д. х. н., профессор, проректор по научной и инновационной работе, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: zaharovvp@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5997-1886>.

Шуришина Анжела Саматовна, к. х. н., доцент, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: anzhela_murzagil@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6737-7265>.

Кулиш Елена Ивановна, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: onlyalena@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 04.02.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 539.216.2:537

Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомное строение природных алюмосиликатов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Воронеж, 1–4 октября 2019)

© 2020 Л. И. Бельчинская^а, К. В. Жужукин^а, К. А. Барков^б, С. А. Ивков^б, В. А. Терехов^б,
Э. П. Домашевская^{а,б}

^аВоронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

^бВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Естественные и искусственные алюмосиликаты являются актуальными объектами исследования благодаря широкому использованию в медицине, пищевой и химической промышленности, в сельском хозяйстве. Целью работы является исследование возможных изменений под воздействием слабого импульсного электромагнитного поля атомного строения порошкообразных образцов трех минералов: клиноптилолита $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонита $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и палыгорскита $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, относящихся к группе природных алюмосиликатов, в которых кремний-кислородные и алюминий-кислородные тетраэдры связаны между собой общим атомом кислорода.

Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показали, что через 48 часов после воздействия слабого импульсного электромагнитного поля 71 мТл в течение 30 секунд атомная и электронная подсистемы образцов минералов все еще сохраняли изменения.

Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомную структуру минералов проявилось по-разному в трех образцах в виде одной-двух дополнительных слабых свехструктурных линий на дифрактограммах. Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на локальное окружение кремния атомами кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах проявилось в виде изменений тонкой структуры спектров ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии кремния $\text{Si L}_{2,3}$, указывающих на восстановление стехиометрии субоксидов кремния $\text{SiO}_{1.8}$ в составе алюмосиликатов исходных порошков в стехиометрию, равную или близкую диоксиду кремния SiO_2 , во всех трех минералах.

Ключевые слова: алюмосиликаты, клиноптилолит, монтмориллонит, палыгорскит, слабое импульсное электромагнитное поле, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры кремния.

Источник финансирования: Работа выполнена частично при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности.

Для цитирования: Бельчинская Л. И., Жужукин К. В., Барков К. А., Ивков С. А., Терехов В. А., Домашевская Э. П. Влияние слабого импульсного электромагнитного поля на атомное строение природных алюмосиликатов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 18–27. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В 70-х годах прошлого века было установлено экспериментально, что электромагнитная обработка достаточно сильно влияет на гидратацию ионов. Значительные изменения гидратации ионов наблюдаются в разбавленных растворах, в которых присутствуют ионы – стабилизаторы структуры: ионы, способные к образованию комплексов с водой (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) и наиболее гидрофильные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+) [1–4]. Различное изменение гидратации пара- и диамагнитных ионов можно попытаться связать с изменением структуры воды. Имеются множество фактов, подтверждающих слабые изменения, происходящие в водных системах после воздействия на них слабых электромагнитных импульсов [3, 4]. Воздействию слабых магнитных полей подвержены, прежде всего, молекулы воды, связь которых с другими молекулами чем-либо ослаблена. Легче всего подвергается воздействию молекулы, сохранившие прочные водородные связи.

При наложении внешнего магнитного поля на диамагнитные материалы, следует, прежде всего, ожидать ориентационных эффектов протяженных надмолекулярных структур и макромолекул вследствие большой анизотропии диамагнитной восприимчивости этих образований в соответствии со сложившимися представлениями о первичных механизмах действия магнитного поля на вещество.

Влияние слабых электромагнитных импульсов можно проследить в водных системах по некоторым изменениям их физико-химических и физических свойств. Изменение свойств гомогенной жидкой фазы незначительно. В большей степени магнитная обработка влияет на процессы, связанные с фазовыми превращениями, или на гетерогенные водные системы [3, 4]. Получаемые эффекты уже более заметны (в отличие от изменений гомогенной жидкой фазы) и сохраняются продолжительное время.

Результаты исследований гидратационных свойств клиноптилолита и глауконита из группы алюмосиликатов показали [5], что при относительно небольших напряженностях электромагнитного поля, т. е. под действием, так называемых, слабых магнитных полей значительно возрастает сорбционная емкость и удельная поверхность образцов, что более заметно для разбавленных растворов. При больших напряженностях электромагнитного поля эффект понижается и становится противоположным.

Алюмосиликаты – это одна из больших групп минералов, которая, в свою очередь, входит в класс силикатов. Если говорить проще, силикаты содержат оксиды кремния и алюминия. Природные виды данной группы представляют собой минералы, находящиеся в земной коре. Однако существует возможность получения их химическим путем с помощью гидротермального синтеза, имитируя природные геохимические процессы, протекающие в среде перегретых водных растворов под давлением.

Особенности строения цеолитов позволяют модифицировать их алюмосиликатные свойства различными методами, не разрушая их кристаллическую структуру, при этом модифицированные структуры расширяют область потенциального применения.

Отличие алюмосиликатов от силикатов состоит в том, что в них кремний и алюминий имеют тетраэдрическую координацию, и часть кремния в алюмосиликате замещается атомами алюминия и/или примесными атомами: Na, K, Ca (рис. 1). Кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры, в свою очередь, связаны между собой общим атомом кислорода (мостиковые связи кислорода Si-O-Si(Al)), и эта связь образует плоские сетки, цепочки, ленты, кольца, трехмерные каркасы [6].

Эти особенности атомной структуры естественных и искусственных алюмосиликатов позволяют использовать их в медицине, пищевой и химической промышленности, в сельском хозяйстве, в качестве молекулярных сит, катализаторов, в процессах водоочистки, тонкой очистки и разделения газов, в хроматографическом анализе газов и жидкостей и т. д.

Целью данной работы является исследование возможных изменений атомной и электронной структуры после воздействия слабого импульсного электромагнитного поля (СИЭМП) на природные алюмосиликаты в виде минералов клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита методами рентгеновской дифракции (РД) ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования влияния СИЭМП служили порошкообразные образцы трех алюмосиликатных минералов. Один из них клиноптилолит имеет жесткую каркасную структуру, его химическая формула $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой алюмосиликат моно-

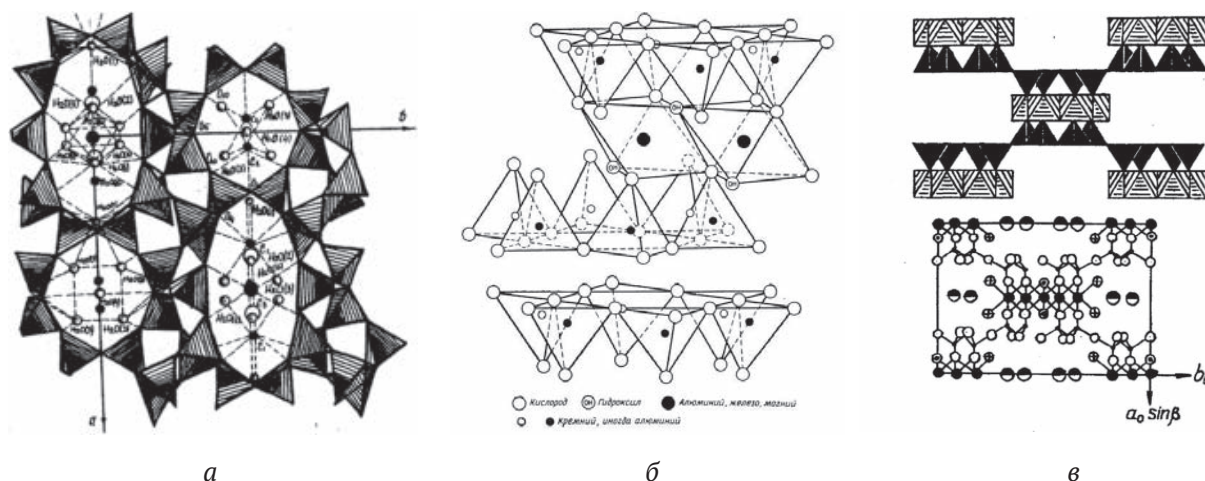


Рис. 1. Схематическое изображение структур: а) клиноптилолита; б) монтмориллонита; в) палыгорскита

клинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 17.671 \text{ \AA}$, $b = 17.912 \text{ \AA}$, $c = 7.410 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.59^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [7].

Монтмориллонит имеет слоистую расширяющуюся структуру и не менее сложную химическую формулу $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, компоненты которой образуют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 5.169 \text{ \AA}$, $b = 5.169 \text{ \AA}$, $c = 15.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [8].

Третий образец палыгорскит имеет отличную от двух приведённых выше алюмосиликатов химическую формулу $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9] и слоисто-ленточную структуру моноклинной сингонии с пространственной группой Pn и параметрами элементарной ячейки $a = 17.864 \text{ \AA}$, $b = 12.681 \text{ \AA}$, $c = 5.127 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [9].

Установка для создания слабых импульсных магнитных полей состоит из четырех основных частей: источника энергии, накопителя энергии, ключа и соленоида. Генератор импульсов обеспечивает амплитуду магнитного поля от 0.5 до 120 мТл. Форма импульса полусинусоидальная. Параметры воздействия следующие: магнитная индукция – 71 мТл, период следования импульса, T – 10 мс; частота подачи импульсов, f – 100 Гц, время воздействия импульса – 30 с. Для обработки магнитными импульсами бюкс с порошком алюмосиликата определенной массы помещали внутрь соленоида, на который подавался ток для создания электромагнитного поля.

Образцы трех перечисленных порошкообразных минералов как в исходном состоянии,

так и через 48 часов после воздействия СИМП исследовались методами рентгеновской дифракции, ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов до и после облучения проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-4-07 с $\text{CoK}\alpha$ излучением, $\lambda = 1.69 \text{ \AA}$.

Распределение состояния валентных электронов кремния и алюминия в валентной зоне исследованных минералов до и после облучения анализировалось по энергетическому распределению локальной парциальной плотности валентных состояний кремния и алюминия методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии на лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [10–12]. Эмиссионные рентгеновские Si и Al $L_{2,3}$ -спектры были получены при возбуждении электронами с энергией 3 кэВ, соответствующей глубине анализа образца 60 нм [11–13].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные (РД) исследования

На рис. 2–4 представлены дифрактограммы от порошкообразных образцов трех минералов, полученные до (серые линии) и через 48 часов после облучения (черные линии).

В табл. 1–3 приведены значения межплоскостных расстояний d (\AA) и интенсивностей брэгговских отражений I (%) от исследуемых образцов в сравнении с соответствующими значениями для минералов из Международной базы данных International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF Card 2012 (последние столбцы). Из многочисленных PDF карт ICDD разных моди-

фикаций каждого из минералов для сравнения были отобраны карты со значениями d (Å) и I (%), наиболее близко подходящие к нашим данным. Заметные отличия даже этих наиболее близких данных от наших могут объясняться наличием в минералах примесей, характерных для данного месторождения.

Сравнение значений d (Е) и I (%), полученных до и после облучения СИЭМП и приведенных на рис. 2–4 и в табл. 1–3, показывает, что подавляющее большинство брэгговских отражений, характеризующих ту или иную фазу алюмосиликатов каждого из минералов, сохраняют положение в шкале $2\theta^\circ$ и относительные интенсивности. Однако после облучения СИЭМП некоторые слабые отражения увеличили интенсивность и/или появились в виде одной-двух новых слабых отражений.

Так на дифрактограмме клиноптилолита (рис. 2) после облучения появилось два отражения, соответствующие $d = 4.261$ Å и $d = 4.040$ Å, которые отсутствуют не только в исходном образце, но и в образце из базы данных ICDD [7]. На дифрактограмме монтмориллонита (рис. 3) после облучения образца появилось тоже два отражения, соответствующих $d = 3.408$ Å и $d = 3.240$ Å, одно из которых отсутствует в образце сравнения из базы данных ICDD [8]. И только на дифрактограмме палыгорскита (рис. 4) после облучения появилось одно слабое отражение, соответствующее $d = 1.973$ Å ($I = 10\%$), которое присутствует в образце сравнения с едва заметной интенсивностью $d = 1.964$ Å ($I = 1\%$) [9].

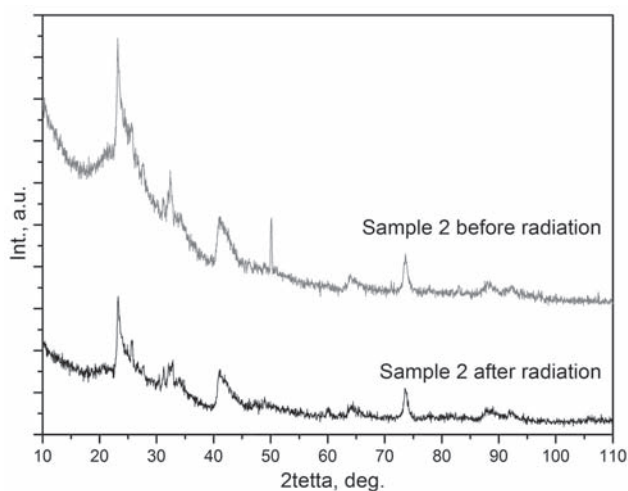


Рис. 3. Дифрактограммы монтмориллонита (Sample 2) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

Все эти данные свидетельствуют о том, что слабое импульсное электромагнитное поле оказывает влияние на атомное строение кристаллических решеток порошкообразных природных минералов, клиноптилолита, монтмориллонита и палыгорскита, незначительная деформация которых приводит к появлению одной-двух дополнительных сверхструктурных дифракционных линий.

3.2. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры кремния

В твердых телах любого состава под действием возбуждения электронным пучком или квантами возникают электронные переходы из валентной зоны на вакансии остовных оболочек.

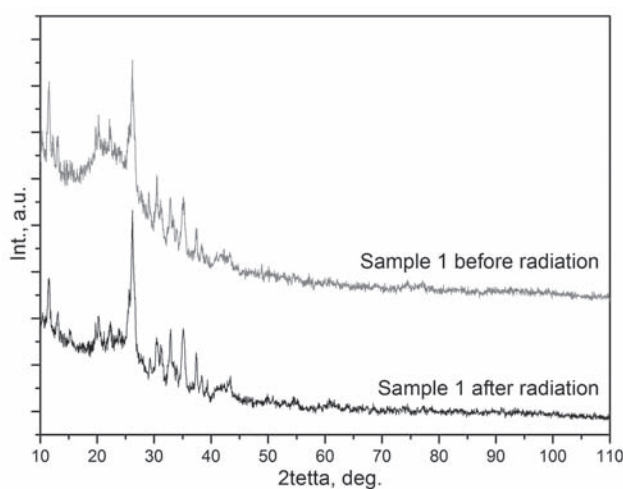


Рис. 2 Дифрактограммы клиноптилолита (Sample 1) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

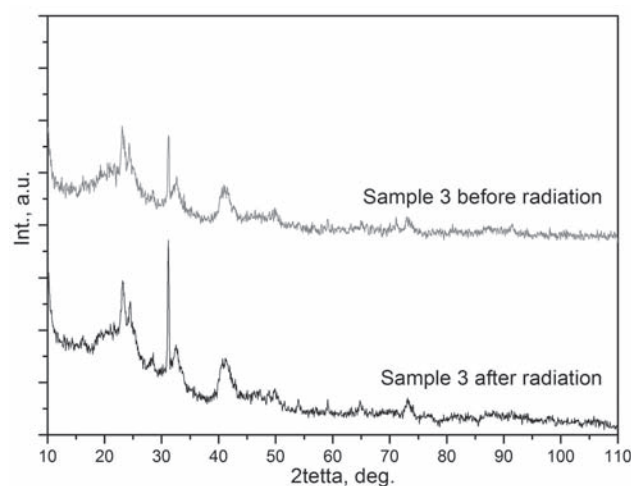


Рис. 4. Дифрактограммы палыгорскита (Sample 3) до (верхняя серая кривая) и после воздействия СИЭМП (нижняя черная кривая)

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов клиноптиллолита до и после облучения в сравнении с моноклинным клиноптиллолитом Clinoptillolite-Ca C2/m: $a = 15.838$ Å, $b = 17.912$ Å, $c = 7.410$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.59^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [7]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-039-1383 Clinoptillolite-Ca[7]	
	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %
1	9.972	22	9.829	7		
2	8.896	63	8.896	33	8.950 (020)	100
3	8.423	23				
4	7.817	25	7.847	15	7.930 (200)	13
5	6.746	12	6.790	11	6.780 (20-1)	9
6					5.940 (220)	3
7					5.590 (130)	5
8	5.219	43	5.232	20	5.240 (31-1)	10
9	5.092	53	5.117	22	5.120 (111)	12
10			4.866	14		
11	4.659	51	4.628	21	4.650 (13-1)	19
12	4.314	31	4.350	17	4.350 (40-1)	5
13			4.261	15		
14			4.040	45		
15					3.976 (131)	61
16	3.949	100	3.949	100	3.955 (330)	63
17					3.905 (240)	48
18					3.835 (221)	7
19					3.738 (24-1)	6
20					3.707 (041)	5
21	3.569	20	3.545	12	3.554 (31-2)	9
22	3.408	41	3.408	27	3.424 (22-2)	18
23	3.398	40			3.392 (40-2)	12
24	3.333	22	3.333	23	3.316 (002)	6
25	3.170	32	3.161	36	3.170 (42-2)	16
26			3.066	13	3.074 (13-2)	9
27					2.998 (35-1)	18
28	2.968	41	2.964	40	2.971 (151)	47
29	2.785	23	2.792	26	2.795 (62-1)	16
30	2.725	12	2.725	13	2.730 (26-1)	16
31			2.659	12	2.667 (202)	4

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов монтмориллонита до и после облучения в сравнении с гексагональным монтмориллонитом Montmorillonite-15A: $a = 5.169$ Å, $b = 5.169$ Å, $c = 15.02$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [8]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-013-0135 Montmorillonite-15A [8]	
	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %	d , Å	Int. I , %
1					15.00 (001)	100
2					5.01 (003)	60
3	4.451	100	4.442	100	4.50 (100)	80
4	4.043	30	4.025	50		
5					3.77 (004)	20
6			3.408	14	3.50	10
7	3.337	10	3.323	26	3.30 (103)	10
8			3.240	38		
9	3.208	36	3.166	50	3.02 (005)	60
10	2.550	34	2.547	16	2.58 (110)	40
11					2.50 (006)	40
12	2.112	40	2.161	19	2.26 (200)	10
13					1.88 (008)	10
14	1.689	15	1.679	39	1.70 (210)	30
15					1.50 (00 10)	50
16	1.494	29	1.495	15	1.493 (300)	50
17	1.289	10	1.277	10	1.285 (221)	20
18	1.240	5			1.243 (310)	20

Таблица 3. Значения межплоскостных расстояний d (Å) и интенсивностей I (%) для образцов палыгорскита до и после облучения в сравнении с моноклинным палыгорскитом Palygorskite Pn: $a = 17.864 \text{ \AA}$, $b = 12.681 \text{ \AA}$, $c = 5.127 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [9]

№	До облучения		После облучения		PDF 2012 00-029-0855 Palygorskite [9]	
	$d, \text{ \AA}$	Int. $I, \%$	$d, \text{ \AA}$	Int., $I\%$	$d, \text{ \AA}$	Int. $I, \%$
1	10.010	100	10.000	100	10.34 (110)	100
2					6.34 (020)	15
3					5.38 (310)	7
4	4.440	100	4.461	52	4.47 (400)	8
5	4.237	40	4.219	37	4.27 (-211)	3
6					4.11 (130)	3
7					3.95 (-301)	1
8					3.65 (420)	4
9					3.45 (330)	1
10	3.323	82	3.328	100	3.35 (-321)	2
11					3.230 (-131)	3
12	3.228	32	3.199	25	3.170 (040)	10
13	2.535	51	2.547	30	2.536 (050)	6
14	2.122	17	2.121	10	2.113 (060)	1
15			1.973	10	1.964 (910)	1
16	1.814	22	1.815	10	1.814 (070)	1
17	1.662	10	1.672	10	1.672 (271)	1
18	1.501	26	1.502	14	1.507 (181)	2
19					1.488 (12 00)	2

чек всех атомов в составе исследуемого материала с образованием соответствующих рентгеновских эмиссионных полос (РЭП). Характеристическое рентгеновское излучение РЭП для элементов третьего периода, к которым относятся кремний и алюминий минералов из класса алюмосиликатов, относится к ультрамягкой области рентгеновского спектра (УМРЭС) с нанометровыми длинами волн и энергиями до нескольких сот электроновольт, отсчитываемыми от нулевого уровня Ферми. При этом распределение интенсивности спектра каждого элемента несет информацию о локальной плотности валентных состояний вблизи атомов данного сорта.

Чувствительность к изменениям химического окружения излучающего атома является преимуществом рентгеновских эмиссионных полос. По изменениям тонкой структуры РЭП можно судить об изменении ближайшего окружения, что позволяет проводить не только элементный, но даже фазовый анализ образцов. И поскольку при исследовании РЭП используется переход валентная зона – остоновый уровень, преимуществом метода УМРЭС является относительная простота интерпретации РЭП по сравнению с оптическими зона – зонными спектрами [10–13].

Что касается основных элементов трех минералов группы алюмосиликатов кремния и алюминия, то сначала на рис. 5 мы представи-

ли зарегистрированные в единой энергетической шкале последовательно друг за другом РЭП алюминия $Al L_{2,3}$ -спектры и кремния $Si L_{2,3}$ -спектры всех трех образцов клиноптилолита (Sample 1), монтмориллонита (Sample 2) и палыгорскита (Sample 3) до и после облучения слабым импульсным магнитным полем (71 мТл). Верхние спектры на этом рисунке принадлежат эталонным образцам SiO_2 и Al_2O_3 . В дипольном приближении правил отбора при рентгеновских переходах $Si L_{2,3}$ - и $Al L_{2,3}$ -спектры отражают распределение плотности $3s, p$ (d)-состояний этих элементов в валентной зоне соответствующих минералов. При этом второй высокоэнергетический главный максимум этих спектров соответствует гибридизации валентных $3s, p$ -состояний с $O 2p$ -состояниями кислорода, т. е. отражает ионно-ковалентные связи кремний-кислородных и алюминий-кислородных тетраэдрических связей.

При анализе спектров на рис. 5 сразу отметим лишь слабое повышение интенсивности в области 60–72 эВ по сравнению с фоном на месте РЭП полосы алюминия $Al L_{2,3}$ по сравнению с интенсивной $Si L_{2,3}$ -полосой. Это обстоятельство связано, прежде всего, со значительно меньшим содержанием алюминия по сравнению с кремнием в химических формулах всех исследуемых минералов. Следующее заметное повышение интенсивности с максимумом при 76 эВ соответствует так называемому длинноволновому/

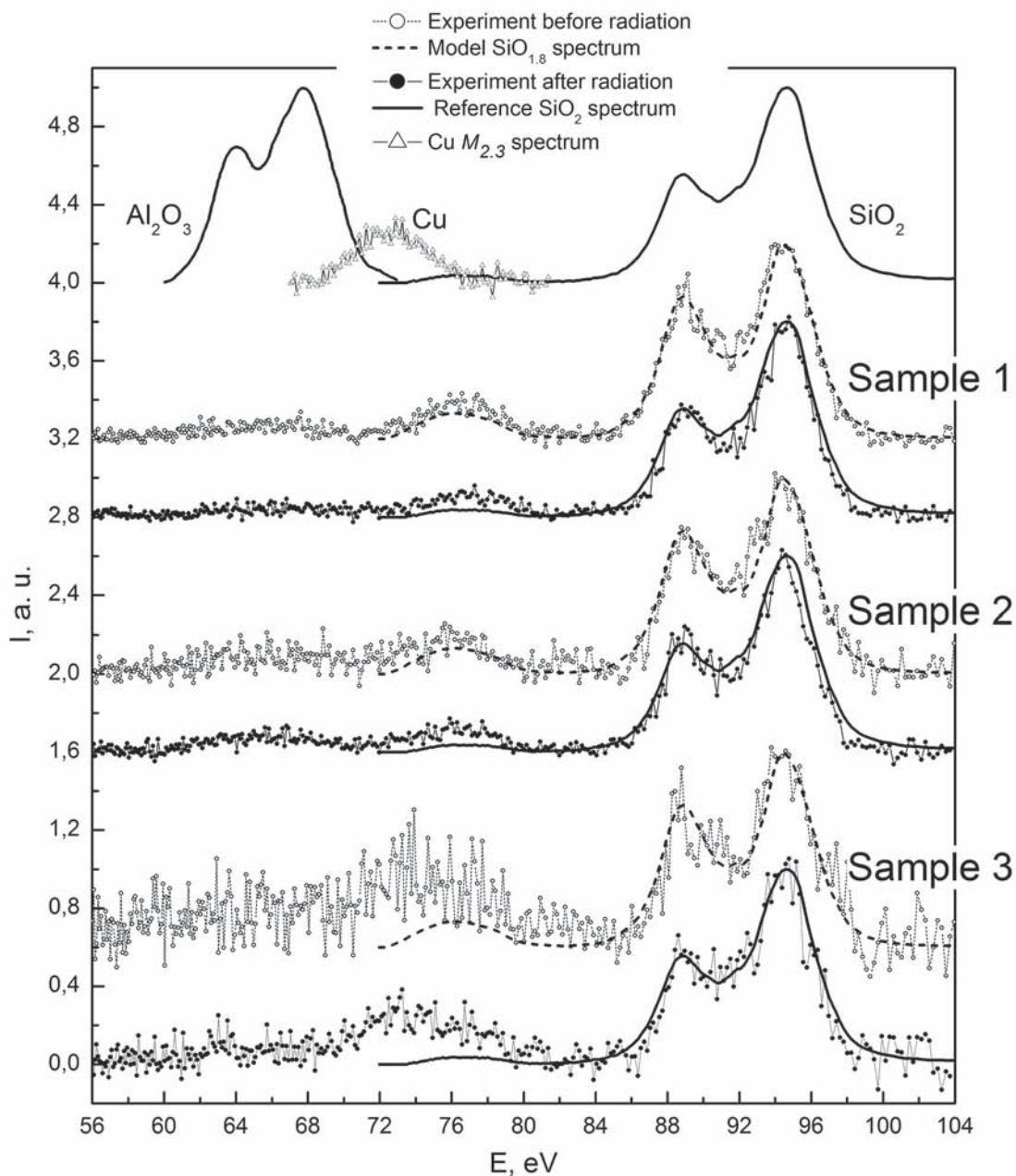


Рис. 5. УМРЭС спектры Al $L_{2,3}$ и Si $L_{2,3}$ клиноптилолита (Sample 1), монтмориллонита (Sample 2) и палыгорскита (Sample 3) до (тонкие линии с кружками) и после воздействия СИЭМП (линии с черными точками). Самые верхние спектры принадлежат эталонным образцам SiO_2 и Al_2O_3

низкоэнергетическому сателлиту Si $L_{2,3}$ -спектра, отражающему взаимодействие Si $3s,p$ + O $2s$ в O $2s$ -подзоне кислорода, т. е. обусловлен количеством кислорода, связанного с кремнием. Повышение интенсивности в этой области слабого спектра палыгорскита связано с наложением Cu $M_{2,3}$ -спектра меди, из которой изготовлен держатель образца.

На следующих рис. 6–8 мы приводим отдельно для каждого минерала результаты моделирования Si $L_{2,3}$ -спектров кремния с использова-

нием эталонных спектров субоксидов кремния разного состава и диоксида кремния и последующей подгонки к экспериментальным спектрам [15, 16], которая проводилась для определения фазового состава оксидов кремния в образцах до и после воздействия СИЭМП.

Результаты моделирования Si $L_{2,3}$ -спектров показали, что все исходные образцы содержат только 40 % фазы стехиометрического диоксида SiO_2 , а остальные 60 % составляет субоксид кремния $\text{SiO}_{1.7}$, который является, по

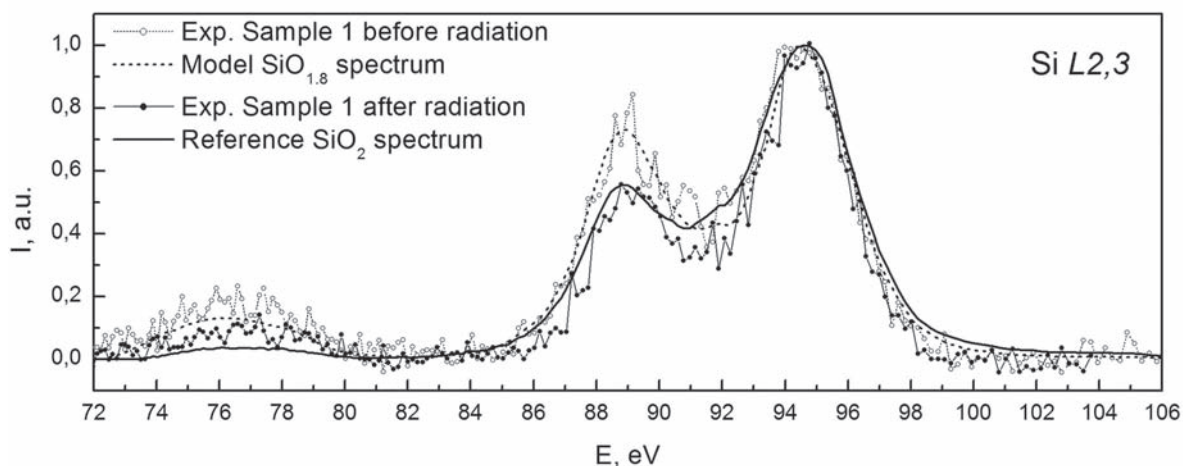


Рис. 6. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры клиноптилолита (Sample 1) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

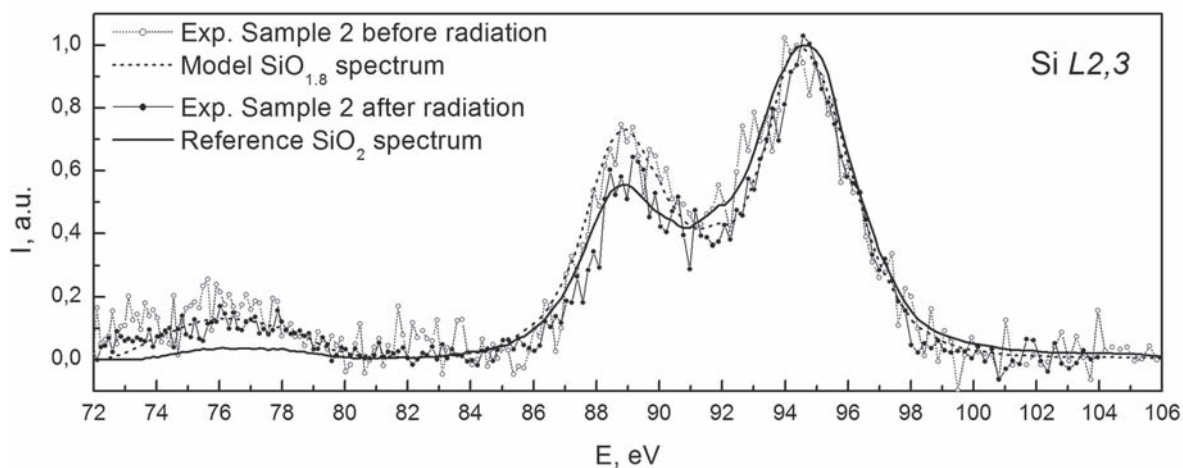


Рис. 7. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры монтмориллонита (Sample 2) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

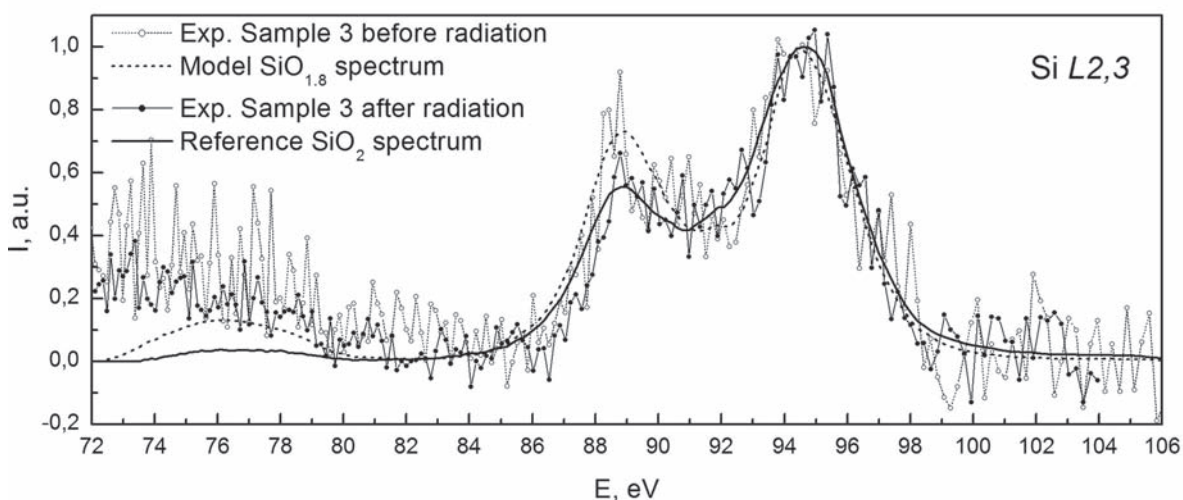


Рис. 8. УМРЭС Si L_{2,3}-спектры палыгорскита (Sample 3) до (тонкая линия с кружками) и после (линия с черными точками) воздействия СИЭМП

сути, нестехиометрическим диоксидом с многочисленными кислородными вакансиями. Таким образом, средне-взвешенный статистически распределенный состав окисленного кремния в исходных алюмосиликатах составляет $\text{SiO}_{1.8} = 40\% \text{SiO}_2 + 60\% \text{SiO}_{1.7}$.

После облучения (сплошные линии с черными точками на рис. 6–8) во всех образцах преобладающей фазой становится диоксид кремния SiO_2 . При этом в облученных клиноптилолите (рис. 6) и палыгорските (рис. 8) стехиометрическая фаза SiO_2 – единственная, а в облученном монтмориллоните (рис. 7) ее преобладание после облучения поднялось до 80 %, но не достигло 100 %, как в двух других образцах.

Тем не менее, существенное залечивание дефектов в виде многочисленных вакансий по кислороду в кремний-кислородных тетраэдрах исходных минералов под воздействием СИЭМП может происходить в результате перехода на места вакансий ионов кислорода из адсорбированного образцами воздуха, или из сверхстехиометрического кислорода от молекул структурированной воды минералов H_2O или групп OH .

4. Заключение

Сравнивая экспериментальные результаты по исследованию воздействия слабого импульсного электромагнитного поля на порошки трех минералов из группы естественных алюмосиликатов, идентифицированных нами как клиноптилолит [7] $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит [8] $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и палыгорскит $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9], двумя различными методами: РД и УМРЭС, можно заключить, что оба метода, каждый по своему, зарегистрировал заметные изменения в образцах, которые сохраняются, по крайней мере, по истечении 48 часов после облучения СИЭМП.

Метод УМРЭС зафиксировал изменения в локальном окружении кремния атомами кислорода с изменением средней стехиометрии от $\text{SiO}_{1.8}$ в исходных образцах до близкой или равной SiO_2 в облученных СИЭМП, происходящие в результате заполнения вакансий в кремний-кислородных тетраэдрах кислородом, скорее всего, из адсорбированного воздуха.

К сожалению, зарегистрировать подобные изменения в алюминий-кислородных тетраэдрах не удалось по причине малого содержания алюминия в образцах.

Тем не менее, локальные изменения ближнего порядка, наблюдаемые методом УМРЭС в составе кремний-кислородных тетраэдров, вли-

яют на атомное строение кристаллических решеток всех трех алюмосиликатов и проявляются в виде одной-двух сверхструктурных линий, появляющихся на дифрактограммах образцов после облучения СИЭМП.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Гак Е. З., Рик Т. Р. О влиянии постоянного магнитного поля на кинетику движения ионов в водных растворах сильных электролитов. *Доклады АН СССР*. 1967;175(4): 856–858.
2. Мартынова О. И., Гусев Б. Т., Леонтьев Е. А. К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей. *Успехи физических наук*. 1969;98: 25–31.
3. Чеснокова Л. Н. *Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем*. М.: Цветметинформация; 1971. 75 с.
4. Kronenberg K. Experimental evidence for the effects of magnetic fields on moving water. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1985;21(5): 2059–2061. DOI: <https://doi.org/10.1109/tmag.1985.1064019>
5. Котова Д. Л., Артамонова М. И., Крысанова Т. А., Василенко М. С., Новикова Л. А., Бельчинская Л. И., Петухова Г. А. Влияние воздействия импульсного магнитного поля на гидратационные свойства клиноптилолита и глауконита. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018;54(4): 327–331. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044185618040010>
6. Вернадский В. И., Курбатов С. М. *Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги*. 4 изд. М.– Л.; 1937. 378 с.
7. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-039-1383
8. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-013-0135
9. CPDS - International Center for Diffraction Data. PDF Card 2012 00-029-0855
10. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград: изд-во ЛГУ; 1971. 132 с.
11. Шулаков А. С., Степанов А. П. Глубина генерации ультрамягкого рентгеновского излучения в SiO_2 . *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1988;10: 146–150.
12. Терехов В. А., Тростянский С. Н., Селезнев А. Е., Домашевская Э. П. Изменение плотности локализованных состояний в поверхностных слоях аморфного гидрогенезированного кремния при

вакуумтермических отжигах. *Поверхность. Физ. Хим. Мех.* 1988;5: 74–80.

13. Domashevskaya E. P., Peshkov Y. A., Terekhov V. A., Yurakov Y. A., Barkov K. A. Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})/a\text{-Si:H}]_{41}$ and $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$. *Surf. Interface Anal.* 2018;50(12-13): 1265–1270. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.6515>

14. Мануковский Э. Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния. *Автореф. дисс. ... канд. физ. -мат. наук.* Воронеж: ВГУ; 2000. 16 с.

15. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Турищев С. Ю., Прижимов А. С., Харин А. Н., Паринова Е. В., Румянцева Н. А., Усольцева Д. С., Фоменко Ю. Л., Беленко С. В. Атомное и электронное строение аморфных и нанокристаллических слоев полуизолирующего кремния, полученных методом химического осаждения при низком давлении. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2015;12: с 24–33.

Информация об авторах

Бельчинская Лариса Ивановна, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0003-3921-8018>.

Жужукин Константин Викторович, аспирант, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>.

Барков Константин Александрович, аспирант, заведующий лабораторией кафедры 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>.

Ивков Сергей Александрович, аспирант, ведущий электроник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ivkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>.

Терехов Владимир Андреевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0668-4138>.

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, заведующая 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>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

Поступила в редакцию 11.01.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 532.135, 537.622, 546.05

Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей

© 2020 Ю. С. Гайдук^а, Е. В. Коробко^б, К. А. Шевцова^б, Д. А. Котиков^а, И. А. Свито^а,
А. Е. Усенко^а, Д. В. Ивашенко^а, А. Фахми^с, В. В. Паньков^а

^аБелорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

^бИнститут тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной Академии Наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск 220072, Республика Беларусь

^сУниверситет прикладных наук, ул. Мари-Кюри, Клеве 47533, Федеративная Республика Германии

Аннотация

Перспективным направлением применения микро- и наноразмерных магнитных частиц является создание магнитореологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы. Наибольшее значение при поиске магнитных материалов для МРЖ имеет высокое значение напряжения сдвига в суспензиях на основе магнитных частиц при приложении магнитного поля, а также низкие значения коэрцитивной силы. Целью работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств нанопорошков твердого раствора Co,Zn-ферритов и оценка их эффективности в магнитных полях по реологическим свойствам МРЖ, изготовленным с их использованием.

Методом распылительной сушки с последующим обжигом в инертной матрице синтезирован порошкообразный кобальт-цинковый наноферрит. С использованием методов магнитного анализа, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии исследованы его структурные и микроструктурные особенности, магнитные свойства.

Порошкообразный наноферрит $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, применяющийся в качестве наполнителя комплексной дисперсной фазы магнитореологических жидкостей, имеет следующие значения коэрцитивной силы H_c (10 K) = 10.8 kOe, H_c (300 K) = 0.4 kOe, а также приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s (10 K) = 0.75, M_r/M_s (300 K) = 0.24. Предложенная методика синтеза позволяет получать закристаллизованные частицы ферритов с размерами, не превышающими 50 нм, обладающими при этом высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях.

Разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита как компонента магнитореологических суспензий путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn-шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Установлено, что возможно уменьшать коэрцитивную силу и увеличивать намагниченность вплоть до состава максимальным содержанием кобальта, соответствующего $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Высокое значение напряжения сдвига (1 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученный материал перспективным для использования в качестве дополнительного функционального наполнителя для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Ключевые слова: феррит кобальта-цинка, магнитореологические жидкости, магнитные наночастицы.

Для цитирования: Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шевцова К. А., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Ивашенко Д. В., Фахми А., Паньков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 28–38. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

✉ Гайдук Юлиан Станиславович, e-mail: j_hajduk@bk.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Перспективным направлением применения микро- и наноразмерных магнитных частиц является создание магнитореологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы [1, 2]. Такие жидкости находят практическое применение в качестве активной среды демпфирующих устройств, предназначенных для защиты транспортных средств, промышленного оборудования, зданий и сооружений от вибраций и других механических воздействий, а также для изготовления различных датчиков, измерительных элементов, электромеханических преобразователей, адресной доставки лекарств, диагностики заболеваний в биологии и медицине [3–5].

Чувствительные к магнитному полю объекты могут быть получены на основе жидкотекучих композиций с дисперсными твердофазными наполнителями, обладающими магнитными свойствами. При наличии внешнего магнитного поля в таких композициях формируются прочные структурные связи частиц вдоль вектора напряженности поля, что приводит к увеличению вязкости композиций и является необходимым условием создания управляемых демпфирующих устройств.

Магнитные свойства нанопорошков, которые могут быть компонентами этих жидкотекучих композиций, определяются химическим составом, типом кристаллической решетки, степенью ее дефектности, размером и формой частиц, морфологией (для структурно неоднородных частиц), степенью взаимодействия частиц с окружающей их жидкостью и другими частицами. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут значительно различаться.

При использовании наночастиц в демпфирующих устройствах и биомедицине желательно чтобы они находились в супермагнитном состоянии с отсутствием коэрцитивности, то есть обладали нулевой остаточной намагниченностью. В таком случае в обычном состоянии без воздействия магнитного поля они не будут образовывать агломераты за счет взаимного притяжения.

Известно, что зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц имеет сложный характер (рис. 1) [6]. При уменьшении размеров объ-

емного образца доля поверхностной энергии его доменных границ возрастает, и она становится сравнимой с общей объемной энергией. В этом случае энергетически более эффективным считается однодоменное состояние образца или частицы. Такое состояние приведет к увеличению порогового поля перемагничивания частицы и, следовательно, к увеличению коэрцитивной силы. Это увеличение объясняется сменой механизма перемагничивания – вместо механизма, связанного со смещением доменных границ, проявляется механизм вращения вектора магнитного момента. С уменьшением размеров однодоменных частиц их коэрцитивная сила уменьшается, и при определенном размере ее величина равна нулю. Это явление объясняется влиянием тепловых флуктуаций на величину магнитной анизотропии, а, следовательно, и на коэрцитивную силу, так как энергия анизотропии частицы зависит от угла между направлениями намагниченности и легкой оси намагничивания. В суперпарамагнитном состоянии направление вектора магнитного момента будет спонтанно изменяться.

Известно, что для изолированных наночастиц с размерами 1–30 нм помимо температур Кюри и Нееля на шкале температур существует также температура блокировки: $T_B < T_C (T_N)$, где T_C – температура Кюри, T_N – температура Нееля, T_B – температура блокировки. Ниже температуры блокировки магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, и ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_B частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_B < T < T_C$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнит-

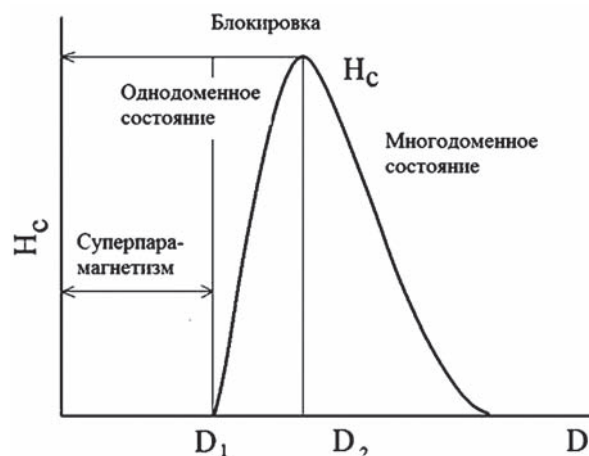


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

ным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле [7].

Характерной проблемой создания эффективных наноразмерных магнитных частиц для МРЖ является существенно более низкая их удельная намагниченность по сравнению с частицами микронных размеров. Это связано с нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое, составляющем ~ 1 нм. В таком слое магнитные моменты атомов обычно ведут себя так же, как в спиновых стеклах [8]. Поэтому стоит задача снизить вклад поверхностного слоя в величину удельной намагниченности материала за счет увеличения доли закристаллизовавшегося ядра наночастицы. С этой целью обычно используют методику высокотемпературного обжига, что, в свою очередь, приводит к агрегации частиц и существенному увеличению их размеров, а также к появлению остаточной намагниченности и увеличению коэрцитивной силы. Поэтому актуальным в настоящее время является поиск новых методов воздействия на микроструктуру нанообъектов. Например, в работе [9] рассмотрено применение импульсной фотонной обработки.

Гистерезисное поведение материалов с высокой коэрцитивной силой в переменном магнитном поле или при динамических сдвиговых нагрузках приводит к снижению их эффективности для использования в демпфирующих устройствах и для биомедицинского применения. Особенно критичным является влияние коэрцитивной силы при использовании высокочастотных полей или переменных механических нагрузок, когда перемагничивание частиц не успевает осуществиться из-за большого времени релаксации магнитных свойств.

Кобальт-цинковые ферриты активно исследуются в качестве перспективных ферритмагнитных материалов с высокими магнитными характеристиками. Данные материалы обычно получают методом соосаждения [10–12] или с применением методики золь-гель [13], электростатического распыления [14] и другими способами. Целенаправленный синтез ферритов для различных приложений требует получения информации о распределении в кристаллической решетке катионов металлов, поскольку от такого распределения напрямую зависят магнитные характеристики образцов. Феррит цинка имеет нормальную кристаллографическую структуру в соответствии с распределением катионов по подрешеткам шпинели, в то время как феррит кобальта – обратимую. Известно, что струк-

турные отклонения приводят к неравновесному распределению катионов в ферритах и вызывают изменение их магнитных свойств [15, 16]. Таким образом, возможность влиять на катионное распределение становится инструментом для настройки магнитных свойств [17]. Для кобальт-цинковых ферритов, например, наличие немагнитного иона Zn^{2+} , имеющего сильное предпочтение к тетраэдрическим позициям, будет вызывать миграцию ионов Fe^{3+} в область октаэдрических позиций, что приводит к увеличению магнитного момента.

Нами разрабатываются дисперсные ферритмагнитные наноразмерные частицы для приготовления МРЖ, содержащие помимо ферромагнитных частиц карбонильного железа наноразмерные ферритмагнитные частицы, наличие которых позволяет усилить магнитоуправляемость демпфирующих жидкостей [1, 2]. В качестве таких частиц выбраны нанопорошки кобальт-цинкового феррита, анализ характеристик которого проводится в данной работе. Целью работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств нанопорошков твердого раствора Co,Zn-ферритов и оценка их эффективности в магнитных полях по реологическим свойствам МРЖ, изготовленным с их использованием.

2. Экспериментальная часть

Установлено, что оптимальным составом твердого раствора Co,Zn-феррита, исходя из наиболее высокого значения удельной намагниченности, является состав с мольным отношением (кобальт и цинк) 0.65:0.35 [18].

Навески $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 16.25 г, $ZnCl_2$ массой 4.26 г, $Fe(NO_3)_3$ массой 49.81 г растворяли в 1.5 л дистиллированной воды. Раствор выдерживали в магнитной мешалке 5 минут для достижения полной гомеонизации. В полученный раствор солей при интенсивном перемешивании вливали раствор аммиака и при помощи индикаторной бумаги проводили контроль значения $pH = 11$. Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации, после чего готовили водную суспензию, состоящую из выпавшего на предыдущей стадии осадка и раствора NaCl при массовом отношении (осадок – соль) 1 : 5.

Нанопорошок кобальт-цинкового феррита был получен методом распылительной сушки. Для этого суспензию распыляли при температуре 220 °С при скорости подачи 2.5 мл/мин с последующим высокотемпературным обжигом

в присутствии не вступающей в реакцию инертной матрицы (NaCl), которая предотвращает интенсивный рост кристаллитов при термообработке. Термообработка проводилась на воздухе при 740 °C на протяжении 8 ч. Метод распылительной сушки позволяет получать мелкодисперсные частицы солей и продуктов их разложения (100–300 °C). Последующий обжиг такого продукта вместе с NaCl приводит к формированию фазы Co,Zn-феррита. Впоследствии после удаления матрицы (NaCl) путем растворения в воде формируются неагломерированные мелкодисперсные магнитные частицы кобальт-цинкового феррита.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Co-K_{α1}-излучение, λ = 0.179026 нм). Сканирование осуществлялось в интервале углов 2θ = 6–90°. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующие физическим размерам кристаллитов в поликристаллических образцах, определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера).

Рентгеновская плотность рассчитывалась по формуле:

$$d_x = \frac{8M}{a^3 N_A}, \quad (1)$$

где M – формальная молекулярная масса; a – параметр кристаллической решётки, Å; N_A – число Авогадро.

Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением:

$$\left(1 - \frac{I_b}{I_{311}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311; I_b – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м²) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов на приборе LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

ИК-спектры записывали с помощью спектрометра AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–700 см⁻¹ с точностью ±1 см⁻¹. Запись производили методом диффузионного отражения при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Исследования магнитных характеристик проводилось на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 2 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\max} = 8$ Тл. Масса образца без капсулы составляла 0.09 г.

Зависимость напряжения сдвига (τ) суспензий от величины магнитной индукции приложенного магнитного поля измеряли на ротационном вискозиметре Physica MCR 301 Anton Paar в режиме постоянной скорости сдвига (связующее Mobil 22, скорость сдвига $\gamma = 200$ с⁻¹, $T = 20$ °C). Суспензии порошков в связующем были приготовлены при помощи ультразвукового диспергатора UZDM-2 с частотой 44 кГц.

3. Результаты и обсуждение

Выбор условий термообработки был обусловлен поиском оптимального сочетания времени проведения твердофазной реакции и относительно невысокой температуры обжига для предотвращения избыточного роста кристаллитов.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения продукта обжига высушенной суспензии прекурсора в растворе NaCl после ее термообработки при 740 °C (8 ч) до (рис. 2а) и после (рис. 2б) отмывки от NaCl. До отмывки продукт представляет собой сферы, иногда неправильной формы, полые внутри и состоящие из агломерированных частиц твердой фазы прекурсора и NaCl. Размеры этих частиц лежат в пределах 0.5–0.9 мкм. Размеры сфер 1.5–3.5 мкм. Сферы являются продуктом, полученным в результате сушки капель, образующихся при распылении суспензии прекурсора. Вода в результате испарения смещает твердую фазу прекурсора на поверхность капель, где и образуется твердая оболочка с освобождением объема внутри сферы. В некоторых местах сфер появляются отверстия, образовавшиеся вследствие выхода паров воды.

После растворения в воде хлорида натрия высушенный порошок Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ состоит из неагломерированных частиц с размерами до 50 нм. ПЭМ-изображения Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ показывают, что частицы хорошо отделены друг от друга и не агломерированы. Средние размеры частиц этих частиц – 25–30 нм сравнимы с размером ОКР, рассчитанным по данным рентгено-

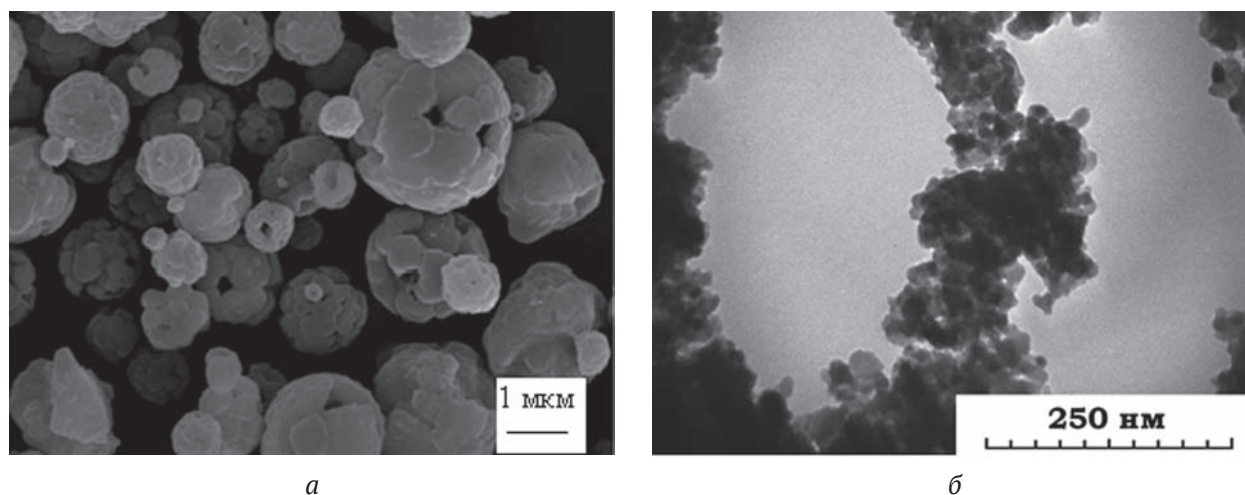


Рис. 2. а) СЭМ-изображения частиц $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в матрице NaCl после обжига при 740 °С (8 ч); б) ПЭМ-изображения частиц $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после отмывки от NaCl

фазового анализа (табл. 1). Форма частиц имеет огранку в отличие от частиц при использовании других способов получения нанопорошков Co,Zn-феррита в аналогичных температурных условиях. Результат обусловлен использованием синтеза отдельных частиц в инертной матрице NaCl, который обеспечивается предложенным нами методом.

На рис. 3 представлены типичные рентгенограммы материала, полученного после термообработки. Видно, что после 8 ч обжига при температуре 740 °С твердофазная реакция с образованием шпинельной структуры феррита (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) полностью завершена. Позиции рефлексов и их относительные интенсивности подтверждают, что порошки

Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решётки твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (постоянная решётки a , размер области когерентного рассеяния D , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности)

Постоянная решётки a , Å	Размер области когерентного рассеяния D , нм	Плотность дислокаций $\delta \times 10^2$ нм ⁻²	Рентгеновская плотность d_x , г/см ³	Степень кристалличности, %
8.3998	20	0.26	5.31	84.5

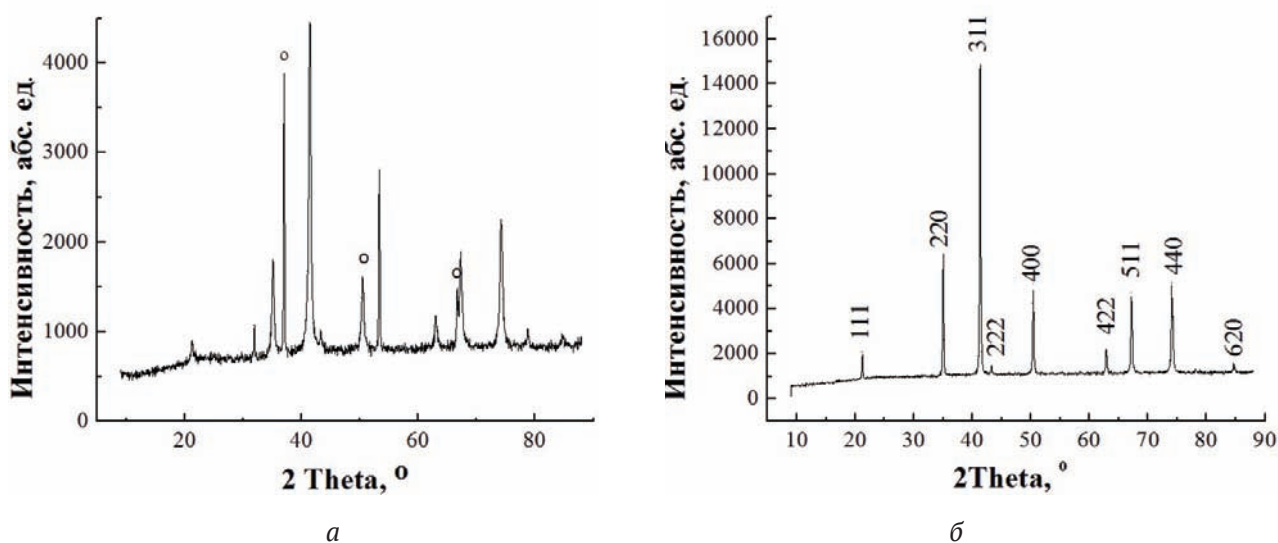


Рис. 3. Спектры РФА порошков твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, после обжига при 740 °С: а) в течение 2 ч; б) в течение 8 ч (рефлексы, относящиеся к Fe_2O_3 , отмечены значком •)

представляют собой только одну фазу со структурой шпинели. В табл. 1 приведены структурные параметры кристаллической решётки твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, обожженного при $740\text{ }^\circ\text{C}$ (8 ч). Состав наночастиц был определен методом энергодисперсионной спектроскопии. После 2 ч термообработки все еще обнаруживаются интенсивные рефлексы, относящиеся к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).

На рис. 4 представлен типичный спектр ИК-поглощения нанопорошков для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после обжига.

О формировании шпинельной структуры ферритов свидетельствуют две основные полосы поглощения, которые представляют собой комбинированные полосы колебаний валентных связей $\text{Me}-\text{O}$ в области характеристических частот с экстремумами при 414 и 567 см^{-1} . Первая ν_1 , обычно относится к октаэдрическим колебаниям металла $\text{Me}_{\text{окта}} \leftrightarrow \text{O}$, а полоса ν_2 при 567 см^{-1} соответствует внутренним валентным колебаниям металла в тетраэдрическом узле $\text{Me}_{\text{тетра}} \leftrightarrow \text{O}$ [12]. Высокая степень разрешения полос поглощения может отражать высокую упорядоченность кристаллической структуры твердого раствора.

Известно, что полосы поглощения при $\nu_4 = 1600\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям адсорбированной воды [17]. Поглощение вблизи $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ может быть связано с адсорбированным из воздуха CO_2 , полосы поглощения в интервале $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с вибрационными колебаниями связи $\text{N}=\text{O}$. Слабые полосы поглощения вблизи 1000 см^{-1} связываются с наличием следов нитрат-ионов [11]. Полосы поглощения вблизи значений волновых чисел 1640 и 3400 см^{-1} связываются с колебаниями $\text{O}-\text{H}$ связей [12]. Таким образом, ИК-спектр образца подтверждает образование фазы кобальт-цинкового феррита и наличие воды в структуре материала.

На рис. 5 показано изменение намагниченности для нанопорошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от приложенного поля. Все подготовленные образцы при комнатной температуре демонстрируют ферромагнитное поведение. Полученные значения удельной намагниченности порошка для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ совпадают с удельной намагниченностью кобальт-цинковых ферритов того же состава, полученных другими методами, например, методом соосаждения из водных растворов неорганических солей ($40\text{--}70\text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, [19]), золь-гель методом ($60\text{--}80\text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ [20], $60\text{--}90\text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, [21]).

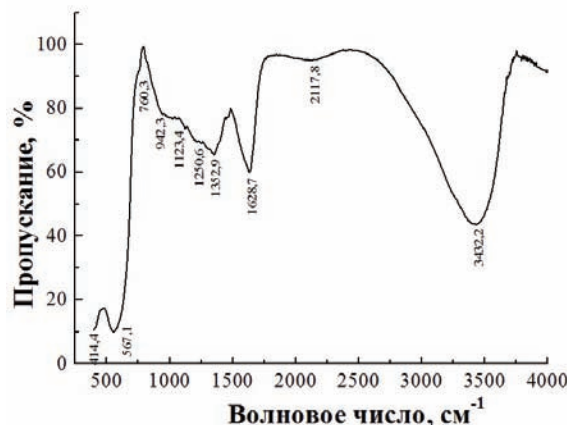


Рис. 4. ИК-спектр поглощения $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после обжига $740\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч

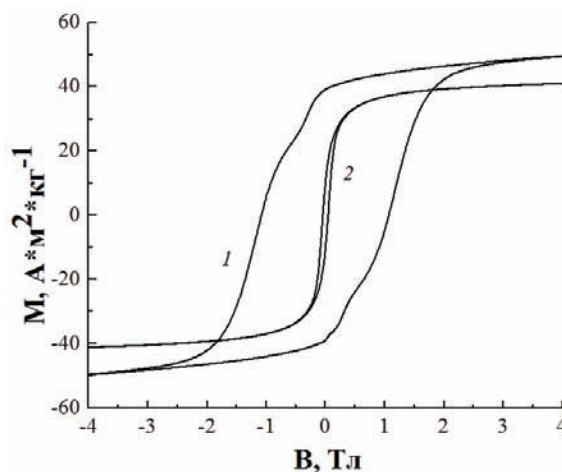


Рис. 5. Кривые зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при различных температурах 1 – 10 K , 2 – 300 K

Нами было показано, что с увеличением содержания цинка в составе кобальт-цинкового феррита отмечается рост намагниченности насыщения. Так для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $M_s = 42.6\text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, а для CoFe_2O_4 $M_s = 25.0\text{--}26.0\text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$.

Для ферримагнитных ферритов шпинелей магнитное упорядочение связано с сверхобменным взаимодействием между ионами октаэдрической (B) и тетраэдрической (A) подрешеток кристаллической структуры.

Обменные интегралы J_{AB} , J_{BB} и J_{AA} обычно отрицательны, и антиферромагнитное взаимодействие $A\text{--}B$ будет более сильным, чем $B\text{--}B$ и $A\text{--}A$ взаимодействия. Это и приводит к ферримагнетизму соединения, при этом $B\text{--}B$ и $A\text{--}A$ взаимодействия подавляются. В каждой из от-

дельных подрешеток В–В и А–А спины магнитных ионов будут параллельны, но в двух разных подрешетках антипараллельны.

По мере того, как ион Zn^{2+} замещает ион Co^{2+} , он выталкивает ионы Fe^{3+} из тетраэдрических А-положений в октаэдрические В-положения. То есть, в то время как магнитный момент подрешетки А уменьшается из-за увеличения количества немагнитных ионов Zn^{2+} в ней, магнитный момент подрешетки В увеличивается из-за увеличения ионов Fe^{3+} в подрешетке В. Поэтому, когда в настоящей работе концентрация ионов Zn^{2+} увеличивается от 0 до 0.35, общая намагниченность ($M_{окт.} - M_{тет.}$) для $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ также увеличивается из-за увеличения межподрешеточного А–В сверхобменного взаимодействия между магнитными ионами подрешеток А и В. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} в различных подрешетках кристаллической структуры шпинели (октаэдрической и тетраэдрической) не будут взаимно компенсироваться как раньше.

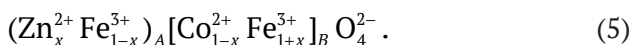
Тем не менее, при высоких уровнях легирования ионами Zn^{2+} ($x > 0.35$) начинается антиферромагнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} , находящихся в соседних положениях в октаэдрической подрешетке, то есть В–В взаимодействие, что, как оказалось, приводит к уменьшению общего магнитного момента.

Объяснение этому явлению дает трех-подрешеточная модель Яфета–Киттеля (Yafet–Kittel) [22], где показывается, что с увеличением взаимодействия В–В, взаимодействие А–В ослабевает. При появлении в ферромагнетике внутри подрешеточных В–В или А–А обменных взаимодействий, они уже начинают «конкурировать» с межподрешеточным А–В взаимодействием. Скорее всего, причиной такого усиления взаимодействия в подрешетках В или А является появление неколлинеарности спинов в подрешетке, приводящее к уменьшению значений экспериментального магнитного момента.

Согласно двухподрешеточной модели ферромагнетизма Нееля, теоретический магнитный момент μ_B на формульную единицу в n_B^T , описывается как:

$$n_B^m(x) = M_B(x) - M_A(x), \quad (4)$$

где $M_B(x)$ и $M_A(x)$ – магнитные моменты подрешетки В и А в μ_B соответственно, распределение катионов в $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ можно записать как:



В зависимости от концентрации Zn теоретические значения магнитного момента, n_B^T в

$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ рассчитываются с использованием распределения катионов и магнитных моментов ионов Fe^{3+} , Co^{2+} и Zn^{2+} , которые равны соответственно $4.85 \mu_B$, $2.78 \mu_B$ и $0 \mu_B$. Экспериментальные значения магнитных моментов (n_B^T), на единицу формулы в магнетронах Бора (μ_B), рассчитывали согласно соотношению:

$$n_B^e = \frac{M_w M_s}{5585}, \quad (6)$$

где M_w – молекулярная масса, M_s – намагниченность насыщения, а 5585 – магнитный фактор [22].

Оказалось, что теоретический магнитный момент линейно возрастает как функция концентрации Zn^{2+} , а экспериментальный магнитный момент, увеличивается с концентрацией Zn^{2+} в $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ до $x = 0.35$, и затем постепенно уменьшается. Для состава $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ $n_B^T = 4.95 \mu_B$, а $n_B^e = 3.01 \mu_B$.

В табл. 2 обобщены численные значения магнитных параметров, полученных для петель гистерезиса.

Таблица 2. Параметры кривых намагничивания частиц $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ (намагниченность насыщения M_s , приведенная остаточная намагниченность M_r/M_s , коэрцитивная сила H_c)

T, K	$M_s, Am^2 \cdot kg^{-1}$	M_r/M_s	H_c, kOe
10	52.47	0.75	10.9
50	52.42	0.72	9.0
100	51.67	0.67	5.9
200	48.09	0.47	1.7
300	42.57	0.24	0.46

Установлено, что по форме они близки к известным из литературных данных, относящихся к ферриту кобальта, и характеризуются значительной прямоугольностью, что отражается в значениях приведенной остаточной намагниченности [23]. Величины намагниченности насыщения M_s в интервале 5–300 К незначительно снижаются. Высокие значения приведенной остаточной намагниченности могут быть связаны с монодисперсностью частиц. Величины намагниченности M_s с ростом температуры в интервале 10–300 К незначительно снижаются, при этом значения приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s (M_r – остаточная индукция, M_s – индукция насыщения) и коэрцитивной силы H_c с ростом температуры уменьшаются очень заметно, что следует связывать с влиянием тепловых флуктуаций намагниченности индивидуальных частиц [24].

Как известно, коэрцитивность связана с характеристической константой анизотропии ма-

териала. На наноуровне анизотропия зависит от различных факторов, таких как размер частиц, обменные смещения, дипольные взаимодействия, форма и кристаллическая природа частиц. Сопоставление значений H_c полученного Co,Zn-наноферрита, с магнитными свойствами nanoферрита кобальта позволяет сделать вывод о существенном уменьшении H_c при легировании Co,Zn-феррита цинком. Например, при 300 K значение коэрцитивной силы для нашего образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в 2.5 раза ниже, чем для CoFe_2O_4 при одинаковых размерах частиц [13]. Такие же результаты получены нами и для нанопорошков синтезированных методом аэрозольного пиролиза с такой же термообработкой, что и при сушке распылением. Для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $H_c = 0.13$ kOe, а для CoFe_2O_4 $H_c = 0.37$ kOe [25]. Таким образом, для синтезированных нами наночастиц Co,Zn-феррита замещение атомов кобальта цинком приводит к уменьшению анизотропии, а, следовательно, и к снижению коэрцитивной силы.

Значения приведенной остаточной намагниченности (M_r/M_s) для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от температуры представлены в табл. 2. Установлено, что они постепенно уменьшаются для более высоких температур. Модель Стоунера–Вольфарта (Stonerand–Wohlfarth) определяет, что для низких температур $M_r/M_s = 0.5$ в случае ансамблей случайно ориентированных одноосных невзаимодействующих частиц, а если анизотропия разупорядоченных и невзаимодействующих наночастиц будет кубическая, то $M_r/M_s = 0.83$. В нашем случае, для образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при температурах ниже 200 K, M_r/M_s явно больше 0.5, и здесь больше проявляется кубическая анизотропия.

Эти результаты показывают, что возможно регулировать и изменять коэрцитивность путем замены ионов кобальта в структуре Co,Zn-шпинели на ионы цинка.

На петле гистерезиса при низкой температуре (рис. 5) мы также наблюдали искажение кривой зависимости намагниченности от напряженности поля рядом с остаточной намагниченностью в виде необычных перегибов. Существование таких перегибов связывают с двухфазным поведением петли гистерезиса, межчастичными взаимодействиями и т. д. [26, 27]. Нам также представляется, что здесь имеет место взаимодействие между жестким и мягким режимами анизотропии. Кроме того, данное явление может зависеть и от полидисперсности размеров, а также от формы частиц.

Для оценки эффективности синтезированных частиц измерены зависимости напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс.% порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, от скорости сдвига при отсутствии магнитного поля и от индукции магнитного поля при скорости сдвига 200 c^{-1} , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6). Высокое значение напряжения сдвига (1000 Па) при сравнительно невысоких значениях индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяет считать полученный материал пригодным для практического использования в качестве компонента наполнителя МРЖ. Известно, что ферромагнитные порошки с большим значением остаточной намагниченности могут демонстрировать существенно меньшее увеличение вязкости в магнитном поле. Так, например, порошок цинксодержащего оксида железа при M_s (300 K) = $95 \text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ обладает очень

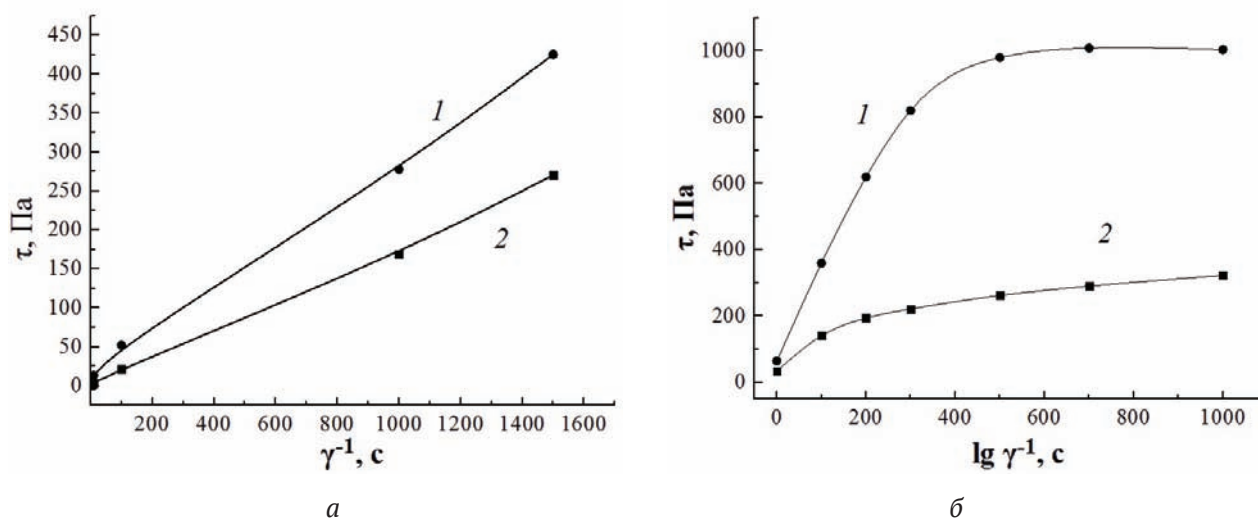


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс.% магнитных наночастиц 1 – $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 2 – $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ в масле Mobil 22: а) от скорости сдвига при отсутствии магнитного поля; б) в магнитном поле при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 200 \text{ c}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

незначительным изменением вязкости в магнитном поле (около 15 %) [1].

Из зависимости напряжения сдвига суспензии, приготовленной на основе порошка $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, также видно, что напряжение сдвига суспензии возрастает при увеличении индукции магнитного поля и достигает максимального значения 1 кПа уже при 550 мТл, что значительно ниже, чем для большинства других известных материалов на основе легированных магнетитов и ферритов. При этом порошки $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладают большой маслосемкостью и образуют достаточно устойчивые суспензии. Это позволяет использовать их в качестве стабилизирующего и модифицирующего наполнителя в магнитореологических суспензиях на основе карбонильного железа в синтетическом масле.

3. Выводы

Разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита, как компонента магнитореологических суспензий, путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn -шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Установлено, что возможно уменьшать коэрцитивную силу и увеличивать намагниченность вплоть до состава с максимальным содержанием кобальта, соответствующего $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Для синтеза кобальт-цинкового феррита предложен метод распылительной сушки с последующим обжигом в матрице инертного компонента NaCl . Установлено, что такой подход обеспечивает получение однородных по размеру, менее 50 нм в диаметре, закристаллизованных наночастиц кобальт-цинкового феррита, со значением удельной намагниченности около $\sim 40 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, часть из которых находится в суперпарамагнитном состоянии. Проведена оценка эффективности порошка $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в составе МРЖ с индустриальным маслом Mobil 22 (20 % масс.), исследована зависимость напряжения сдвига от индукции магнитного поля. Высокое значение напряжения сдвига (1 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученный материал перспективным для использования в качестве дополнительного функционального наполнителя для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Коробко Е. В., Паньков В. В., Котиков Д. А., Новикова З. А., Новик Е. С., Нанодисперсные наполнители на основе оксида железа для комплексной дисперсной фазы магнитоправляемых гидравлических жидкостей. *Наноструктуры в конденсированных средах: Сборник научных статей. 20–23 августа 2018, Минск*. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси; 2018. с. 156–161.
2. Dragašius E., Korobko E., Novikava Z., Sermayzhko E. Magnetosensitive Polymer composites and effect of magnetic field directivity on their properties. *Solid State Phenomena*. 2016;251: 3–7. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.251.3>
3. Joseph A., Mathew S. Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications. *ChemPlusChem*. 2014;79(10): 1382–1420. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201402202>
4. Genc S., Derin B. Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2014;3(2): 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>
5. Vekas L., Avdeev M. V., Bica D. Magnetic nanofluids: synthesis and structure. In: Donglu Shi (ed.) *Nanoscience in biomedicine*. Springer Berlin Heidelberg; 2009. 729 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49661-8>
6. Фролов Г. И., Бачина О. И., Завьялова М. М., Равочкин С. И., Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов. *Журнал технической физики*. 2008;78(8): 101–106. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9485>
7. Baraton M. I. *Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles*, LA: Am. Sci. Publ.; 2002. 236 p.
8. Martínez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C. Effect of aluminium doping on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1): 181–184. DOI: <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.53009>
9. Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Миттова В. О., Nguyen Anh Tien, Копейченко Е. И., Хороших Н. В., Варначкина И. А., Формирование пленок системы $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3)$ наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 406–418. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>
10. Mayekar J., Dhar V., Radha S. Synthesis, characterization and magnetic study of zinc ferrite nanoparticles. *International Journal of Innovative Re-*

search in Science, Engineering and Technology. 2016;5(5): 8367–8371. DOI: <https://doi.org/10.15680/IJIR-SET.2016.0505268>

11. Jansi Rani B., Ravina M., Saravanakumar B., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Yuvakkumar R. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018;14: 84–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>

12. Manouchehri S., Ghasemian Z., Shahbazi-Gahrouei D., Abdolah M. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA. *Chem Xpress*. 2013;2(3): 147–152.

13. Singhal S., Namgyal T., Bansal S., Chandra K. Effect of Zn Substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2010;2(6): 376–381. DOI: <https://doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>

14. Rajendra S. G., Sang-Youn Ch., Rajaram S. M., Sung-Hwan H., Oh-Shim J. Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. 2011;2011: 1–6. DOI: <https://doi.org/10.4061/2011/729141>

15. Chandrashekhar A., Ladole V. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. *International Journal of Chemical Science*. 2012;10(3): 1230–1234. DOI: <https://doi.org/10.4061/2011/729141>

16. Raghuvanshi S., Kane S. N., Tatarchuk T. R., Mazaleyrat F. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *AIP Conference Proceedings* 1953. 2018; 030055. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5032390>

17. Sawadzky G. A., Van der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*. 1968; 39(2): 1204–1206. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1656224>

18. Петрова Е. Г., Шавшукова Я. А., Котиков Д. А., Янушкевич К. И., Лазнев К. В., Паньков В. В. Применение метода термолиза распыленных суспензий для получения высококристаллических наночастиц ферритов-шпинелей. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1: 14–21. Режим доступа: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry/article/view/1258>

19. Ranjani M., Jesurani S., Priyadharshini M., Vennila S. Sol-gel synthesis and characterization of zinc substituted cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2016;4(7): 53–58. DOI: <https://doi.org/10.21474/ijar01/1148>

20. Lin Q., Xu J., Yang F., Lin J., Yang H., He Y. Magnetic and mssbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the sol-gel method. *Materials*. 2018;11(10): 1799. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11101799>

21. Copolla P., da Silva F.G., Gomide G., Paula F. L. O., Campos A. F. C., Perzynski R., Kern C., Depeyrot G., Aquino R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18(138): 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>

22. Yafet Y., Kittel C. Antiferromagnetic arrangements in ferrites. *Physical Review Journal*. 1952;87(2): 290–294. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.290>

23. Praveena K., Sadhana K. Ferromagnetic properties of zn substituted spinel ferrites for high frequency applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015;5(4): 1–21. Режим доступа: <http://www.ijsrp.org/research-paper-0415.php?rp=P403877>

24. Комогорцев С. В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А., Денисова Е. А., Пономаренко И. В. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния. *Письма в ЖТФ*. 2009;35(19): 6–11. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13984>

25. Комогорцев С. В., Исаков Р. С., Балаев А. Д., Кудашов А. Г., Окотруб А. В., Смирнов С. И. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках. *ФТТ*. 2007;49(4): 700–703. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3003>

26. Ивашенко Д. В., Петрова Е. Г., Миттова И. Я., Иванец А. И., Паньков В. В. Синтез наночастиц кобальт-цинкового феррита методом модифицированного аэрозольного пиролиза. *Альтернативные источники сырья и топлива – 2019: Материалы VII Международной научно-технической конференции, Минск, 28–30 мая 2019*. Минск: 2019. с. 120.

27. Gözüak, F., Koseoglu, Y., Baykal, A., Kavas H. Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321(14): 2170–2177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.008>

28. Abdallah H. M. I., Moyo T., Ezekiel I. P., Osman N. S. E. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;365(9): 83–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.041>

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович, н. с., Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: j_hajduk@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>.

Коробко Евгения Викторовна, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Бела-

русь; e-mail: evkorobko@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2870-9658>.

Шевцова Кристина Александровна, инженер, Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь; e-mail: kristina-shevцова@lenta.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7360-5965>.

Котиков Дмитрий Анатольевич, к. х. н., доцент, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: kotsikau@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>.

Свито Иван Антонович, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЛ энергоэффективных материалов и технологий, кафедры энергофизики Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь; e-mail: ivansvito184@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>.

Усенко Александра Евгеньевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: usenka@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2251-619>.

Ивашенко Дмитрий Владимирович, м. х. н., Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: ivashenkodm@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9149-7213>.

Фахми Амир, доктор, профессор, Университет прикладных наук, Клеве, Германия; e-mail: Amir.Fahmi@hochschule-rhein-waal.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5283-4646>.

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета; e-mail: pankov@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

Поступила в редакцию 31.01.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 677.633:620.193

Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом

© 2020 Е. П. Гришина^{а,б}, Н. О. Кудрякова^а, Л. М. Раменская^а

^а Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново 153045, Российская Федерация

^б Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново 153040, Российская Федерация

Аннотация

Золь-гель метод применен для получения одно- и двойнослойных оксидно-алюминиевых пленок на поверхности конструкционной стали 08кп для защиты от коррозии. Золь-гель систему готовили по методу Йолдаса путем гидролитической поликонденсации изопророксида алюминия в присутствии уксусной кислоты при температуре 85-90 °С. Измерены рН, размер и дзета-потенциал частиц бемита, а также изучено коррозионное поведение стали в полученных коллоидах. При комнатной температуре слой гидрогеля бемита наносили путем погружения образцов стали в гель, выдержки в нем и последующей сушки в присутствии паров аммиака с целью подавления коррозии. Термообработку при 500 °С в атмосфере воздуха применяли для разложения бемита с образованием оксида алюминия и закрепления пленки на поверхности субстрата. Второй слой пленки наносили аналогичным образом поверх полностью сформированного первого слоя. Морфология поверхности полученных пленок изучена методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Электрохимические методы исследования – потенциометрия, вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия были применены для сопоставительного исследования противокоррозионных свойств одно-и двойнослойных оксидно-алюминиевых покрытий на стали в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия.

Показано, что покрытия, полученные по описанной схеме, обладают хорошей адгезией к поверхности стали. По сравнению с контрольным образцом для стальных электродов с покрытием характерно смещение стационарного потенциала более чем на 0.6 В, а начало активного электрохимического окисления – более чем на 1 В в положительном направлении. Происходит изменение кинетики анодных и катодных процессов, что в совокупности приводит к снижению коррозионного тока более чем на 2 порядка.

Применение метода электрохимической импедансной спектроскопии позволило установить 2.5 часовую высокую противокоррозионную эффективность двойнослойного оксидно-алюминиевого покрытия на стали в растворе хлорида натрия.

Ключевые слова: золь-гель метод, оксид алюминия, пленки, нанесение, конструкционная сталь, коррозия.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_p_a.

Для цитирования: Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Раменская Л. М. Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 39–47. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

✉ Гришина Елена Павловна, e-mail: epg@isc-ras.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Конструкционные стали, в том числе низкоуглеродистые, как известно, одни из наиболее востребованных конструкционных металлов. Вместе с тем они характеризуются низкой коррозионной стойкостью, поэтому изделия требуют эффективной противокоррозионной защиты, которую могут обеспечить, в частности, оксидные (керамические) покрытия. Керамические покрытия (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_{2z} , Al_2O_3 и другие) обладают высокой химико-термической устойчивостью, поэтому представляют большой практический интерес, обычно наносятся на металлы для улучшения их характеристик в высокотемпературных агрессивных средах [1–5]. В водных растворах они, как правило, имеют высокие электрохимические потенциалы и относятся к катодным покрытиям, поэтому могут выполнять свои задачи при условии, что не будут иметь пор, трещин и образуют физический барьер для проникновения раствора к стальной подложке [6].

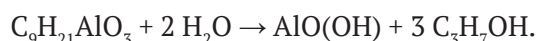
Для нанесения оксидных покрытий на металлическую основу могут быть применены различные методы – химическое или физическое осаждение из газовой фазы, плазменное напыление, электрофорез, золь-гель осаждение [7–12]. Большой интерес представляет золь-гель метод получения оксидных пленок на металлах, основанный на регулируемой гидролитической поликонденсации органических, либо неорганических соединений металлов и/или кремния [2, 13–15]. При этом свойства нанесенных слоев определяются как размерами и формой синтезируемых частиц, так и их химической природой. Перспективными являются тонкие пленки оксида алюминия Al_2O_3 , так как они характеризуются отличными диэлектрическими свойствами и высокой термической и химической устойчивостью [16]. Однако при нанесении покрытия, например, на низколегированную сталь, возникают проблемы, связанные с коррозионным воздействием золь-гель системы на субстрат при формировании пленки (стадии погружения в коллоидный раствор и сушки слоя), усадкой пленки при сушке и термофиксации [17]. Это приводит к ухудшению адгезии покрытия к субстрату, проникновению растворов через сквозные поры покрытия к границе раздела фаз металл/пленка. Более надежными защитными свойствами характеризуются многослойные пленки Al_2O_3 [6]. Способы нанесения слоев и, соответственно, защитные эффекты могут существенно различаться. В данной работе приводятся результаты сопоставительных исследований свойств защитных однослойных и двой-

нослойных Al_2O_3 покрытий, полученных на низколегированной стали 08кп золь-гель методом с применением процедуры Йолдаса.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение золь-гель системы

Дисперсию бемита готовили из изопропоксида алюминия (АИПО), Acros organics, 98 %, в соответствии с процедурой Йолдаса [18]. АИПО растворяли в горячей (85–90 °С) дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. При этом протекала реакция гидролиза АИПО с образованием золя бемита $AlO(OH)$:



Пептизацию полученных частиц проводили в течение примерно 24 ч при температуре 85–90 °С с применением уксусной кислоты (х.ч.). Молярное соотношение компонентов реакционной смеси АИПО/ H_2O /кислота составляло 1/100/0.15. Золь-гель переход с образованием полупрозрачного геля наблюдался через ~ 12 ч выдержки раствора при указанной температуре. Физико-химические характеристики коллоидных систем определяли с помощью рН-метра Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Гонконг) и анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

2.2. Подготовка образцов стали 08кп

Покрытие наносили на сталь конструкционную углеродистую 08кп (состав, %: Fe ~98 %, С 0.05–0.11; Si до 0.03; P до 0.035; As до 0.08; S до 0.04; Mn 0.25–0.5; Ni до 0.25; Cr до 0.1; Cu до 0.25 [19]). Образцы обезжировали в ацетоне, затем в щелочном растворе при температуре 70–75 °С в течение 30 минут, промывали горячей водой, высушивали.

2.3. Нанесение покрытия

Образцы погружали в гель бемита, выдерживали в нем в течение 3 минут, затем извлекали. Слой гидрогеля бемита высушивали в воздушно-аммиачной среде при комнатной температуре [17]. Далее проводили термообработку образца с высушенной пленкой в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 1 часа. При получении двойнослойного покрытия второй слой наносили поверх термофиксированного первого слоя, сушили и термообработывали, как и первый. Как следует из литературных данных [7, 13, 20, 21], в результате термических обработок при указанной температуре бемит разлагается с образованием $\gamma-Al_2O_3$. Привнесенные органические анионы также разлагаются до CO_2 и H_2O .

2.4. Исследование свойств Al_2O_3 покрытий

Морфология Al_2O_3 покрытий была изучена методами электронной сканирующей микроскопии, SEM (сканирующий электронный микроскоп Vega 3 SBH, Tescan, Чехия) и атомно-силовой микроскопии, AFM (сканирующий атомно-силовой микроскоп SOLVER 47 PRO, «NT-MDT», Россия).

Коррозионные свойства системы металл/оксид (Al_2O_3) были изучены в 3.5 %-ном водном растворе NaCl при температуре 25 ± 1 °C. Потенциометрические и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием импульсного потенциостата PI 50-Pro-3 с автоматической регистрацией данных и программным обеспечением PS Pack2, (ООО «Элинс», Россия). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, контурный электрод – Pt. Метод электрохимической импедансной спектроскопии был использован для оценки защитных свойств покрытия при потенциале разомкнутой цепи, напряжение на ячейке 10 мВ, интервал частот переменного тока 10^{-2} – 10^6 Гц, противоэлектрод – Pt/Pt-чернь. Исследования проводили с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A («Solartron Analytical», Великобритания), программное обеспечение ZPlot и ZView2.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Коррозионное поведение стали в гидрогеле бемита

В результате гидролиза изопропоксид алюминия дисперсия бемита имеет следующие характеристики: pH = 8, средний размер частиц

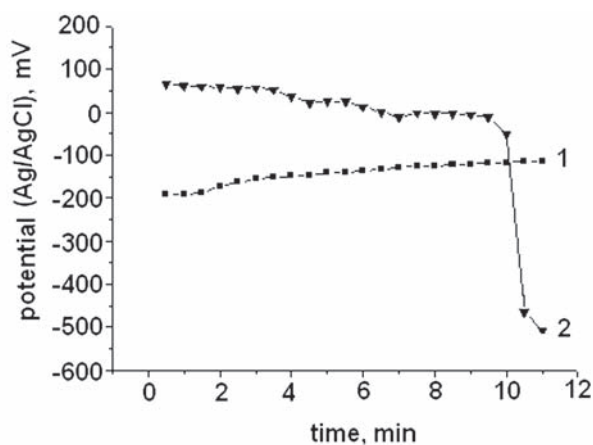


Рис. 1. Изменение потенциала образцов стали 08кп в коллоидных системах без пептизатора (1) и с CH_3COOH (2). Температура 23 °C

1234 нм, дзета-потенциал 0.4–0.6 мВ. Согласно процедуре Йолдаса, для пептизации частиц бемита и осуществления золь-гель перехода была введена уксусная кислота. В результате этого полученный коллоидный раствор имеет значение pH = 5, средний размер частиц 300 нм, дзета-потенциал 32–35 мВ. Если при pH = 8 сплавы с высоким содержанием железа достаточно коррозионно-устойчивы, то по мере повышения кислотности возрастает риск развития коррозионного процесса. На рис. 1 показано изменение потенциала образцов стали в исходной дисперсии и гидрогеле $AlO(OH)$. Наблюдается разнонаправленное изменение стационарного потенциала E_{st} , обусловленное различием водородного показателя коллоидных систем. В слабощелочном растворе происходит постепенное облагораживание потенциала, в то время как в слабокислом – постепенное снижение величины E_{st} в течение первых 10 мин и скачкообразное – на 11–12 минутах погружения. По-видимому, такие изменения потенциала стали происходят и в тонком влажном слое бемита даже после извлечения образца из коллоида, вследствие чего появляются признаки развития коррозионного процесса – окрашивание слоя, характерное для соединений Fe(III). Было установлено, что этот процесс негативно влияет на адгезию покрытия к субстрату, и его удалось устранить путем осуществления высушивания слоя гидрогеля в воздушно-аммиачной среде [17].

3.2. Морфология Al_2O_3 -покрытий

На рис. 2 отображена морфология исходной и термообработанной поверхности стали, а также однослойного Al_2O_3 покрытия, нанесенного на сталь. На SEM-изображениях видно, что покрытие тонкое, просматривается исходная структура субстрата. Пленка непроницаема для кислорода воздуха, и продукты окисления железа не образуются. На AFM-изображении покрытия (рис. 2г) видно, что частицы оксида алюминия однородны по размеру и форме, причем их размер не превышает 200 нм.

Различия между одно- и двойнослойным покрытиями как по внешнему виду, так и по отношению к царапанью показаны на рис. 3. Как видно, второй слой покрытия ложится на предыдущий неравномерно. Однако очевидны более высокие адгезия к подложке и пластичность покрытия.

3.3. Коррозионное поведение стали в растворе хлорида натрия

Высокоинформативными методами исследования коррозионного поведения металлов в

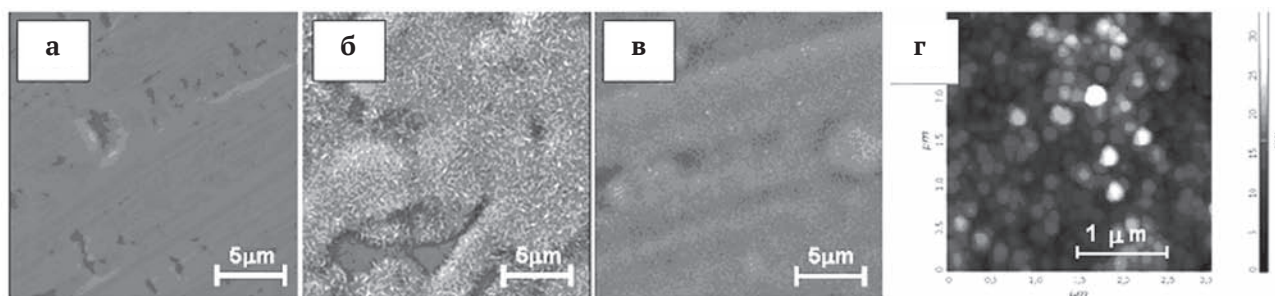


Рис. 2. SEM – изображения исходной (а) и термоокисленной (б) поверхности стали, а также стали с оксидно-алюминиевым покрытием (в); AFM – изображение покрытия (г)

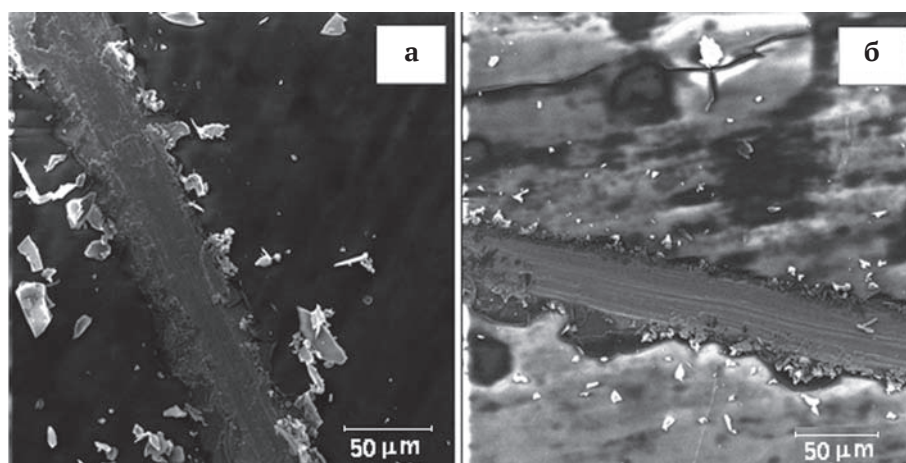


Рис. 3. SEM- изображение царапины, нанесенной на однослойное (а) и двойной слойное (б) оксидно-алюминиевое покрытие на стали

электропроводных средах являются электрохимические методы – вольтперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия [22,23]. На рис. 4 показаны коррозионные диаграммы (диаграммы Эванса) исходного образца стали 08кп и образцов с одно- и двойной слойным покрытием. Сформированные на поверхности стали оксидно-алюминиевые пленки изменяют коррозионно-электрохимическое поведение металла, которое было изучено в 3.5 %-ном растворе NaCl. Как видно, покрытие способствует смещению стационарного потенциала электрода в положительном направлении более чем на 600 мВ, изменяет характер анодного и катодного процессов, протекающих на границе раздела электрод/электролит. Анализ диаграммы Эванса для стального электрода без покрытия показал, что коррозионный процесс протекает с катодным контролем скорости (вследствие возникновения предельного диффузионного тока кислорода, восстановление которого обеспечивает катодную деполаризацию электрода).

Оксид алюминия обладает диэлектрическими свойствами, а пленка может изолировать поверхность металла от электролита. Благодаря

этому активное электрохимическое окисление стали с пленочным покрытием смещено более чем на 1 В в положительном направлении по сравнению с контрольным образцом. Изменение кинетики анодных и катодных процессов в совокупности приводит к снижению коррозионного тока более чем на 2 порядка. Электрод с двойной слойным покрытием имеет немного более положительный стационарный потенциал, но характер поляризационных кривых электродов с одно- и двойной слойным покрытием схожий.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии был применен для изучения состояния границы раздела электрод/электролит и изменений, возникающих при проникновении электролита сквозь поры пленки к поверхности металла. На рис. 5 показаны частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла (диаграммы Боде) образцов стали 08кп после 0.5 ч выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl. Как видно, электроды с покрытием характеризуются более высокими значениями импеданса и фазового угла по сравнению с контрольным образцом. Анализ низкочастотной части спектра им-

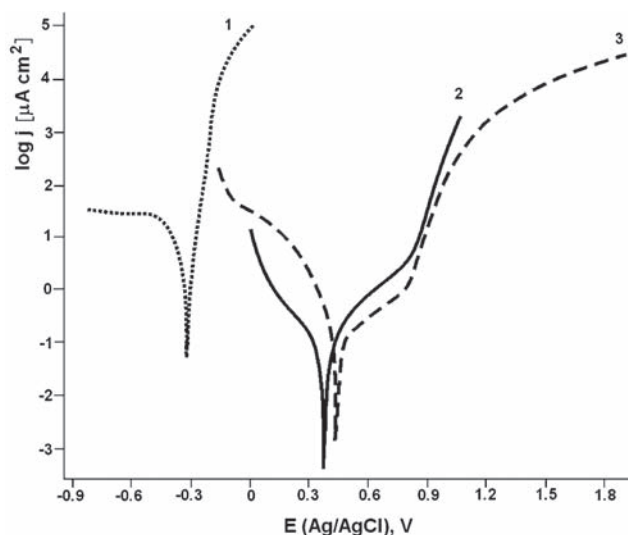


Рис. 4. Коррозионные диаграммы стального электрода без защитного покрытия (1) и с оксидно-алюминиевым однослойным (2) и двойнослойным (3) покрытиями

педанса показывает значительно более эффективную защиту поверхности стали двойнослойным покрытием: при $f = 0.01$ Гц $|Z| > 10^6$ Ohm cm^2 , в то время как для электродов с однослойным покрытием и без покрытия $|Z| < 10^4$ Ohm cm^2 . Кроме того, электрод с двойнослойным покрытием показывает переменноточковое поведение, близкое к чисто емкостному (в широком диапазоне частот значение фазового угла приближается к -90° , а зависимость $\log |Z| - \log f$ имеет линейный вид).

Однослойное покрытие, по-видимому, имеет некоторое количество сквозных пор. Поэтому по характеру изменения частотные зависимости импеданса и фазового угла такого электрода и исходного образца аналогичны. Полученные зависимости (рис. 5а,б, кривые 1 и 2) моделируются стандартной эквивалентной электрической цепью (ЭЭЦ) для корродирующего металла с дефектным (пористым) пассивным покрытием [7], показанной на рис. 6а. Вместе с тем, для стали с двойнослойным покрытием (рис. 5а,б, кривые 3) применима ЭЭЦ для металла с беспористым покрытием [24], рис. 6б. В этих эквивалентных электрических цепях: R_{el} – сопротивление электролита, CPE – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальную емкость покрытия, R_{po} – сопротивление покрытия/слоя продуктов коррозии, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе раздела фаз металл|электролит, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, R_p – резистивный компонент Al_2O_3 -покрытия. Импеданс Z_{CPE} представлен выражением [25,26]:

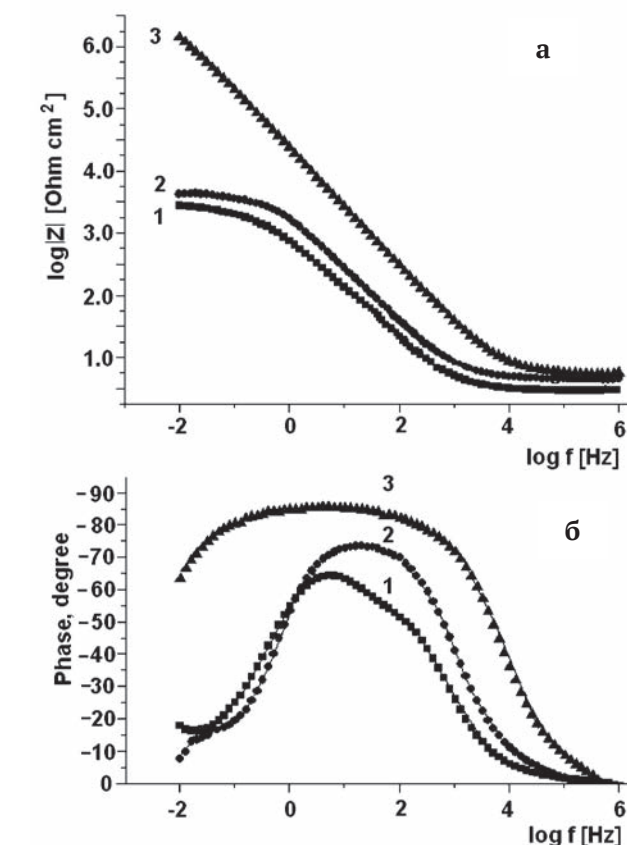


Рис. 5. Частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла (б) образцов стали 08кп после 0.5 ч выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl: без покрытия (1), с Al_2O_3 -покрытием – однослойным (2) и двойнослойным (3)

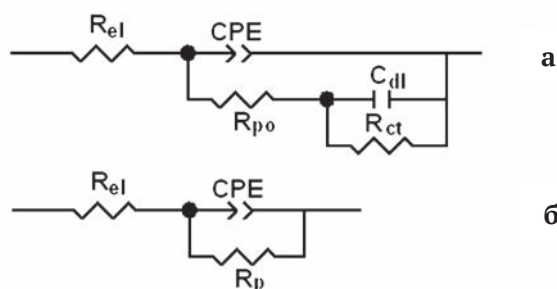


Рис. 6. Модели эквивалентных электрических цепей корродирующего металла с непроводящим покрытием (а) и металла с изолирующим покрытием (б). Обозначения элементов ЭЭЦ приведены в тексте

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n},$$

где Q – константа элемента CPE ($\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-(1-n)}$); ω – круговая частота, $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1}); $j^2 = -1$ и n – показатель степени элемента CPE (показывает угол депрессии, который характеризует

деформацию емкостной петли на диаграмме Найквиста). В случае, когда $n = 1$, элемент СРЕ преобразуется в емкость.

Расчитанные параметры ЭЭЦ для корродирующего стального электрода без покрытия и для электродов с покрытием приведены в таблице. Из этих данных следует, что тонкая оксидно-алюминиевая пленка препятствует активному развитию коррозионного процесса и образованию рыхлого слоя продуктов коррозии. Однако, по-видимому, из-за наличия сквозных пор, через 0.5 ч после начала коррозионных испытаний раствор уже проникает к границе раздела металл/электролит. К окончанию испытаний величины C_{dl} и R_{ct} у контрольного образца и образца с однослойным покрытием имеют близкие значения.

Двойнослойное покрытие характеризуется низкими более чем на порядок значениями емкости по сравнению с однослойным покрытием и очень высоким значением резистивной компоненты покрытия, что связано с большей толщиной оксидного слоя. При этом значение показателя степени $n > 0.9$. В работе [27] показано,

что при $1 > n > 0.9$, значение Q ($F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{(1-n)}$) может быть приравнено к емкости пленки (покрытия) C_f ($F\text{ cm}^{-2}$). Как видно из табл. и на рис. 7, после 2.5 ч контакта с коррозионной средой у образца с двойнослойным покрытием происходит увеличение емкости более чем на порядок, что свидетельствует о заполнении порового пространства пленки электролитом и фактическом прекращении защитного действия покрытия. При этом переменноточковое поведение такого электрода напоминает поведение электрода с однослойным покрытием.

4. Выводы

Проведенные исследования показали, что на низколегированной конструкционной стали с применением золь-гель метода возможно получить пленки оксида алюминия с удовлетворительной адгезией к субстрату. Двойнослойная пленка создает физический барьер для проникновения коррозионно-активного раствора к поверхности металла, эффективность которого превышает 2.5 часа. Вместе с тем, полученные

Таблица. Параметры эквивалентной электрической цепи исследуемых электродов в 3.5 % растворе хлорида натрия в зависимости от времени погружения

Время, ч	R_{el} , Ohm cm ²	Q , μF cm ⁻² s ⁻⁽¹⁻ⁿ⁾	n	R_{po} , kOhm cm ²	C_{dl} , mF cm ⁻²	R_{ct} , kOhm cm ²	R_p , kOhm cm ²
Сталь без покрытия							
0.5	7,2	311,7	0.75	2,80	21.9	3.7	–
1.0	7,3	353,7	0.76	2,52	16.6	1.9	–
1.5	7,2	387,4	0.76	2,28	13.2	1.5	–
2.0	7,2	418,2	0.76	2,14	12.9	1.6	–
2.5	7,2	457,6	0.76	2,06	13.2	1.7	–
3.0	7,2	492,1	0.76	2,06	13.7	1.7	–
Сталь с однослойным Al ₂ O ₃ покрытием							
0.5	4.5	105.9	0.86	3.96	8.1	1.1	–
1.0	4.5	125.7	0.85	2.86	8.5	1.5	–
1.5	4.4	143.6	0.85	2.42	9.4	1.6	–
2.0	4.4	162.4	0.86	2.18	10.3	1.5	–
2.5	4.5	173.6	0.86	1.86	12.2	1.3	–
3.0	4.6	197.0	0.85	1.87	14.0	1.5	–
Сталь с двухслойным Al ₂ O ₃ покрытием							
0.08	8.5	6.10	0.92				7333
0.5	5.8	7.87	0.93	–	–	–	3994
1.0	5.7	9.29	0.92	–	–	–	3291
1.5	5.7	10.16	0.91	–	–	–	2829
2.0	5.7	11.12	0.90	–	–	–	2514
2.5*	5.6	12.33	0.89	–	–	–	2083
3.0	5.5	146.6	0.78	10.8	2.3	3.5	–

* данное время ограничивает устойчивость покрытия к проникающему воздействию электролита

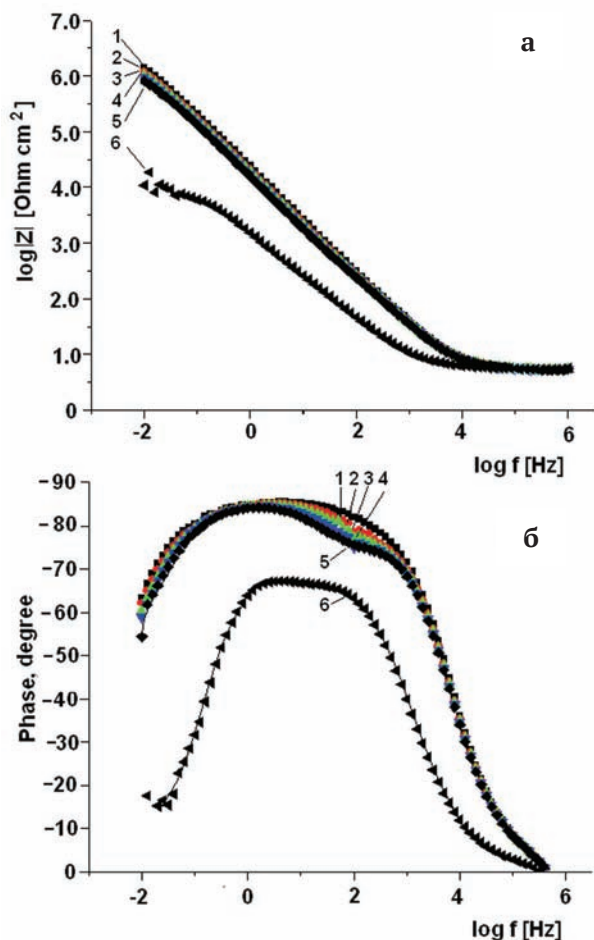


Рис. 7. Частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла (б) образцов стали 08кп с двойнослойным покрытием после выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl в течение 0.5 ч (1); 1.0 ч (2); 1.5 ч (3); 2.0 ч (4); 2.5 ч (5) и 3.0 ч (6)

покрытия обладают большей или меньшей проницаемостью по отношению к компонентам раствора. Это связано с термическим разложением и удалением продуктов разложения органических анионов, привнесенных в пленку на стадии приготовления гидрогелей бемита. Так как критический диаметр молекулы уксусной кислоты равен 5.1 \AA (радиус, соответственно, 2.55 \AA) [28], образующийся при термообработке слоя гидрогеля размер пор превышает таковой у молекулы воды (1.9 \AA [29]) и гидратированных ионов Cl^- (2.28 \AA [30]). Это способствует проникновению последних к поверхности металла. Частичное перекрытие пор первого слоя оксида алюминия путем нанесения второго слоя приводит к получению эффективной защитной пленки.

Благодарности

Электрохимическая импедансная спектроскопия и определение размера частиц и дзета-

потенциала проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Vert R., Carles P., Laborde E., Mariaux G., Meillo E., Vardelle A. Adhesion of ceramic coating on thin and smooth metal substrate: A novel approach with a nanostructured ceramic interlayer. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2012;21(6): 1128–1134. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11666-012-9798-2>
2. Guglielmi M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1997;8(1–3): 443–449. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02436880>
3. Bahuguna G., Mishra N. K., Chaudhary P., Kumar A., Singh R. Thin film coating through sol-gel technique. *Research Journal Chemical Sciences*. 2016;6(7): 65–72. E-ISSN 2231-606X
4. Kobayashi Y., Ishizaka T., Kurokawa Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*. 2005;40: 263–283. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6080-8>
5. Singh I. B., Modi O. P., Ruhi G. Development of sol-gel alumina coating on 9Cr-1Mo ferritic steel and their oxidation behavior at high temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2015;74: 685–691. DOI: <https://DOI.10.1007/s10971-015-3649-9>
6. Masalski J., Gluszek J., Zabrzanski J., Nitsch K., Gluszek P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 1999;349: 186–190. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00230-8)
7. Tiwari S. K., Sahu R. K., Pramanick A. K., Singh R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement in corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205: 4960–4967. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.087>
8. Oks M. E., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zolotukhin D. B. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 2017;325: 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.042>
9. Xu P., Coyle T.W., Pershin L., Mostaghimi J. Superhydrophobic ceramic coating: Fabrication by solution precursor plasma spray and investigation of wetting behavior. *Journal Colloid Interface Science*. 2018;1(523): 35–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.018>

10. Shu-Wei Y., Guan-Jun Y., Cheng-Xin L., Chang-Jiu L. Improving erosion resistance of plasma-sprayed ceramic coatings by elevating the deposition temperature based on the critical bonding temperature. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2018;27(1–2): 25–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0633-7>
11. Katagiri K., Tanaka Y., Uemura K., Inumaru K., Seki T., Takeoka Y. Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition. *NPG Asia Materials*. 2017;9(e355): 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2017.13>
12. Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K., Sreejith M. Corrosion behaviour of sol-gel derived nano-alumina film. *International Journal. Scientific & Engineering Research*. 2016;7(3): 130–139. ISSN 2229-5518
13. Wang D., Bierwagen G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64(4): 327–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
14. Stambolova I., Yordanov S., Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Alexandrova M., Jivov B., Kostova Y., Simeonova S., Balashev K. Development of new nanosized sol gel coatings on steel with enhanced corrosion resistance. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2018;4(1): 18–20. Режим доступа: <https://stumejournals.com/journals/ms/2018/1/18.full.pdf>
15. Kiele E., Senvaitiene J., Grigucevičienė A., Ramanauskas R., Raudonis R., Kareiva A. Sol-gel derived coatings for the conservation of steel. *Processing and Application of Ceramics*. 2015;9(2): 81–89. DOI: <https://doi.org/10.2298/PAC1502081K>
16. Nofz M. Alumina Thin Films. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (eds.) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Switzerland: Springer International Publishing, Inc.; 2016. 765–808 pp. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_133
17. Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019;27(2): 59–68. Режим доступа: <http://www.galvanotekhnika.info/articles.php?y=2019&n=2&a=6>
18. Yoldas B. E., Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same *Patent United States No. 3,944,658*. 1976.
19. ГОСТ 1050-88. *Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия*. М.: Стандартинформ.
20. Yang Q. I. Synthesis of $\gamma-Al_2O_3$ nanowires through a boehmite precursor route. *Bulletin of Materials Science*. 2011;34(2): 239–244. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0062-z>
21. Boumaza A., Favaro L., Ledion J., Sattonnay G., Brubach J. B., Berthet P., Huntz A. M., Roy P., Tetot R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182: 1171–1176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>.
22. Aparicio M., Mosa J. Electrochemical characterization of sol-gel coatings for corrosion protection of metal substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 77–89. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4785-9>
23. Lazar A.-M., Wolfgang W. P., Marcelin S., Pébère N., Samélor D., Tendero C., Vahlas C. Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapour deposited alumina coatings. *Corrosion Science*. 2014;81: 125–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.012>
24. Gaberšček M., Pejovnik S. Impedance spectroscopy as a technique for studying the spontaneous passivation of metals in electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1996;41(7/8): 1137–1142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00464-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00464-5)
25. Yuan X.-Z.R., Song C., Wang H., Zhang J. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications. London: Springer, Inc.; 2010. 420 p.
26. Pyun S.-I., Shin H.-C., Lee J.-W., Go J.-Y. Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium. Berlin: Springer, Inc.; 2012. 250 p.
27. Orazem M. E., Frateur I., Tribollet B., Vivier V., Marcelin S., Рйбире N., Bunge A. L., White E. A., Riemer D. P., Musiani M.. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(6): C215–C225. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>
28. KNT group. *Production of sorbents and catalysts*. Режим доступа: <https://www.kntgroup.ru/ru/information/adsorptive>
29. Фок М. В. Геометрическая форма молекул воды. Краткие сообщения по физике ФИАН. 2002;3: 28–32. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/geometricheskaya-forma-molekul-vody/viewer>
30. Танганов Б. Б. О размерах гидратированных ионов (к проблеме опреснения морской воды). *Успехи современного естествознания*. 2009;12: 25–26. Режим доступа: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=14059>

Информация об авторах

Гришина Елена Павловна, д. т. н., доцент, главный научный сотрудник лаборатории 1–8 Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук; профес-

сор кафедры естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Российская Федерация; e-mail: epg@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8693-2930>.

Кудрякова Надежда Олеговна, к. т. н., н. с. лаборатории 1–8 Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Российская Федерация; e-mail:

kno@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1721-4422>.

Раменская Людмила Михайловна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Российская Федерация; e-mail: lmr@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1492-8195>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

Поступила в редакцию 29.11.2019

Принята к публикации 15.12.2019

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653.2

Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

© 2020 С. Н. Грушевская✉, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

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

Аннотация

Природа и свойства оксидных пленок, анодно сформированных на металлах и сплавах, зависят от химического состава и энергетического состояния поверхности электрода.

Цель работы – определить состав и параметры оксидных пленок, сформированных в 0.1 М КОН на серебряно-цинковых сплавах (до 30 ат.% Zn включительно) с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя. Повышенная вакансионная дефектность поверхностного слоя сплавов создавалась путем предварительного селективного растворения цинка при различных потенциалах в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 . Полученные таким путем сплавы перемещались в 0.1 М КОН для формирования оксидных пленок. Состав пленок контролировался при помощи катодной вольтамперометрии. Толщина пленок рассчитывалась по результатам анодной кулонометрии с учетом токовой эффективности, определенной по результатам катодной кулонометрии. Морфология поверхности электрода контролировалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Обнаружено, что концентрация сверхравновесных вакансий, возникающих в поверхностном слое, зависит от потенциала селективного растворения цинка из сплава. На катодных вольтамперограммах сплавов после их анодного окисления регистрируется пик восстановления оксида Ag(I). Токовая эффективность оксидообразования на сплавах Ag-Zn составляет менее 100% и уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве. Толщина оксида Ag(I) на сплавах не превышает 25 нм. СЭМ-изображения демонстрируют равномерное распределение частиц оксида по поверхности электрода. Форма частиц близка к сферической.

Основным продуктом окисления сплавов серебра с цинком (до 30 ат.% Zn включительно) с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя является оксид Ag(I). Токовая эффективность и толщина для пленки оксида Ag(I), сформированной на сплавах с повышенной вакансионной дефектностью, меньше, чем для пленки оксида Ag(I), сформированной на чистом серебре. Однако эти же параметры оказываются выше, чем для оксида Ag(I), сформированного на сплавах с равновесной вакансионной дефектностью. Обнаружено, что диаметр частиц оксида Ag(I) уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода повышается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Ключевые слова: серебряно-цинковые сплавы, оксид Ag(I), селективное растворение, анодное оксидообразование.

Для цитирования: Грушевская С. Н., Введенский А. В., Зайцева В. О. Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 48–57. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

1. Введение

Оксиды серебра и цинка, зачастую наноразмерные, рассматриваются как функциональные материалы с заданными свойствами [1–4].

✉ Грушевская Светлана Николаевна,
e-mail: sg@chem.vsu.ru

Структуры типа оксид/оксид [5, 6] или оксид/металл [7–10] играют определяющую роль в анодных и коррозионных процессах, а также применяются в современных полупроводниковых технологиях и при изготовлении сенсоров. Область применения оксидных структур определяется



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

набором их основных параметров, которые зависят от способа и условий получения.

Один из возможных способов получения оксидной фазы и управления ее параметрами – анодное окисление гомогенных сплавов с различным содержанием компонентов. При переходе от индивидуальных металлов к сплавам состав продуктов окисления и строение оксидной пленки усложняется [11–13]. Кроме того, возможно протекание целого ряда побочных электрохимических реакций при потенциалах роста оксида, поэтому для корректной оценки его толщины необходимы данные о токовой эффективности именно процесса анодного оксидообразования. Наконец, при анодном окислении сплавов следует учитывать возможность их селективного растворения (СР), в результате которого в раствор преимущественно переходит электроотрицательный компонент, а поверхностная зона сплава обогащается электроположительным компонентом и сверхравновесными вакансиями [14–17]. За счет значительного повышения концентрации вакансий по сравнению с равновесной концентрацией повышается и энергонасыщенность системы в целом, что может найти отражение как в кинетике дальнейшего оксидообразования, так и в свойствах анодно формируемых оксидов. Меняя условия СР, можно регулировать уровень вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Цель работы – рассчитать выход по току процесса анодного оксидообразования, определить состав и толщину оксидных пленок, анодно сформированных в 0.1 М КОН на сплавах серебра с цинком с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя.

2. Экспериментальная часть

Гомогенные поликристаллические сплавы изготовлены из серебра и цинка (чистота металлов 99.99 ат.%) в вакуумированных кварцевых ампулах с выдержкой при температуре 1273 К не менее двух часов и последующим медленным охлаждением. Расчетная концентрация цинка N_{Zn} составила от 5 до 30 ат.% (табл. 1). Фазовый (α -фаза) и химический составы сплавов подтверждены рентгеновской дифрактометрией и энергодис-

персионным микроанализом [18]. Образцы армированы в эпоксидную смолу таким образом, чтобы открытой осталась рабочая поверхность с геометрической площадью S_g от 0.4 до 0.5 см² (табл. 1). Подготовка поверхности электродов к эксперименту включала механическую обработку на абразивной бумаге, полировку на замше и обезжиривание изопропиловым спиртом.

Электрохимические исследования проведены при помощи потенциостата IPC-Compact (ИФХЭ РАН, Москва). Анодное оксидообразование и определение выхода по току выполнены в 0.1 М КОН (рН 12.89), приготовленном на бидистиллированной воде из реактива классификации «х.ч.» и деаэрированном барботажем аргона классификации «х.ч.». Последовательность этапов при этом такова:

1. Катодная поляризация в щелочном растворе в течение 300 с при потенциале $E_c = -1.1$ В для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности.

2. Контролируемый по потенциалу и заряду анодный синтез оксида Ag(I) заданной оценочной толщины (34 нм в предположении 100 %-ного выхода по току процесса анодного формирования Ag₂O) при потенциале $E_a = 0.56$ В. Данное значение выбрано по результатам анодной вольтамперометрии и отвечает максимальной скорости роста оксида Ag(I) на серебре в 0.1 М КОН [18].

3. Смена щелочного раствора в ячейке в атмосфере аргона без доступа воздуха для удаления растворимых продуктов окисления серебра или цинка.

4. Катодная поляризация в потенциодинамическом режиме при скорости сканирования 1 мВ с⁻¹ от потенциала свободной коррозии E_0 до E_c .

В отдельной серии экспериментов после окончания этапа 2 фиксировали зависимость потенциала свободной коррозии E_0 от времени в течение 20 мин, после чего осуществляли смену раствора (этап 3) и катодное потенциодинамическое восстановление оставшихся на поверхности электрода продуктов окисления (этап 4).

Для определения роли сверхравновесных вакансий перед анодным оксидообразованием

Таблица 1. Обозначения и геометрическая площадь поверхности сплавов системы Ag-Zn (α -фаза) с различной концентрацией цинка N_{Zn}

N_{Zn} , ат.%	5	10	15	20	30
Обозначение	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Площадь, см ²	0.40	0.44	0.43	0.42	0.48

осуществлялось контролируемое по потенциалу и заряду СР сплавов Ag15Zn и Ag30Zn в растворе 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 (рН 2.16), приготовленном на бидистиллированной воде из реактивов классификации «х.ч.» и деаэрированном барботажем аргона классификации «х.ч.». Последовательность этапов при этом такова:

1'. Погружение рабочего электрода в кислый раствор на 240 с под защитным потенциалом $E_c = -1.1$ В, исключая ионизацию обоих компонентов, для восстановления следов оксидов и стандартизации поверхности.

2'. Анодное селективное растворение в течение 60 с при потенциалах $E_1^{SD} = 0.4$ В, $E_2^{SD} = 0.5$ В или $E_3^{SD} = 0.6$ В. Значения потенциалов выбраны по результатам анодной вольтамперометрии (рис. 1) и отвечают области термодинамической устойчивости электроположительного компонента сплава.

На сплавах, полученных в результате проведения этапов 1' и 2', осуществляли формирование оксида с последующим определением выхода по току (этапы 1–4).

Выход по току Ψ (или токовую эффективность) процесса анодного оксидообразования во всех экспериментах рассчитывали как отношение катодного заряда восстановления пленки Q_c к анодному заряду ее формирования Q_a :

$$\Psi = Q_c / Q_a \quad (1)$$

Найденную токовую эффективность применяли для расчета толщины сформированного оксидного слоя:

$$L = \Psi M q_a / (z F \rho) \quad (2)$$

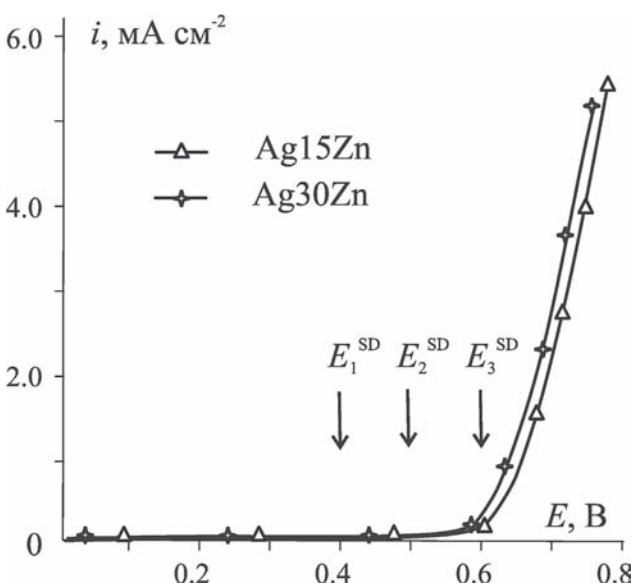


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы сплавов Ag-Zn в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3

где M и ρ – молярная масса и плотность оксида; q_a – плотность анодного заряда; z – число электронов, участвующих в оксидообразовании; $F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея.

Контроль морфологии поверхности и состава осуществлялся при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV с системой микроанализа INCAx-sight 250 (JEOL, Япония)*. Изображения получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

3. Результаты и обсуждение

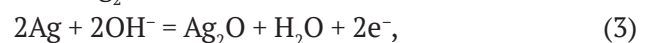
3.1 Анодное окисление сплавов системы Ag-Zn без предварительного селективного растворения

На хроноамперограммах, полученных в деаэрированном 0.1 М КОН на серебре и сплавах Ag-Zn при потенциале $E = 0.56$ В, наблюдается сначала резкое, затем более плавное снижение тока (рис. 2а). При временах более 10–20 с плотность тока достигает практически постоянного значения.

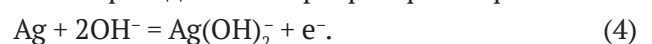
Согласно (2), для формирования пленки Ag_2O оценочной толщины 34 нм в предположении 100%-ного выхода по току необходимо накопить плотность заряда, равную 20 мКл см⁻². По рис. 2а видно, что с ростом исходной концентрации цинка в сплаве время поляризации, необходимое для накопления заданной плотности заряда, уменьшается.

При временах, не превышающих 5–10 с, наблюдаются линейные участки в координатах, критерияльных для диффузионно-лимитируемых процессов (рис. 2б). Аналогичная ситуация, наблюдаемая для чистого серебра и его сплавов с золотом, позволила авторам [19] сделать заключение о твердофазно-диффузионном контроле анодного процесса. Следует полагать, что и на сплавах серебра с цинком анодный процесс контролируется массопереносом по фазе растущего оксида.

В общем случае регистрируемые ток и заряд характеризуют не только образование оксида Ag_2O



но и переход ионов серебра в раствор:



Кроме того, возможно окисление цинка, сопровождающееся образованием оксидной или гидроксидной пленки на поверхности электрода, а также ионов в растворе электролита:

* Центр коллективного пользования научным оборудованием (ЦКПНО) ВГУ.

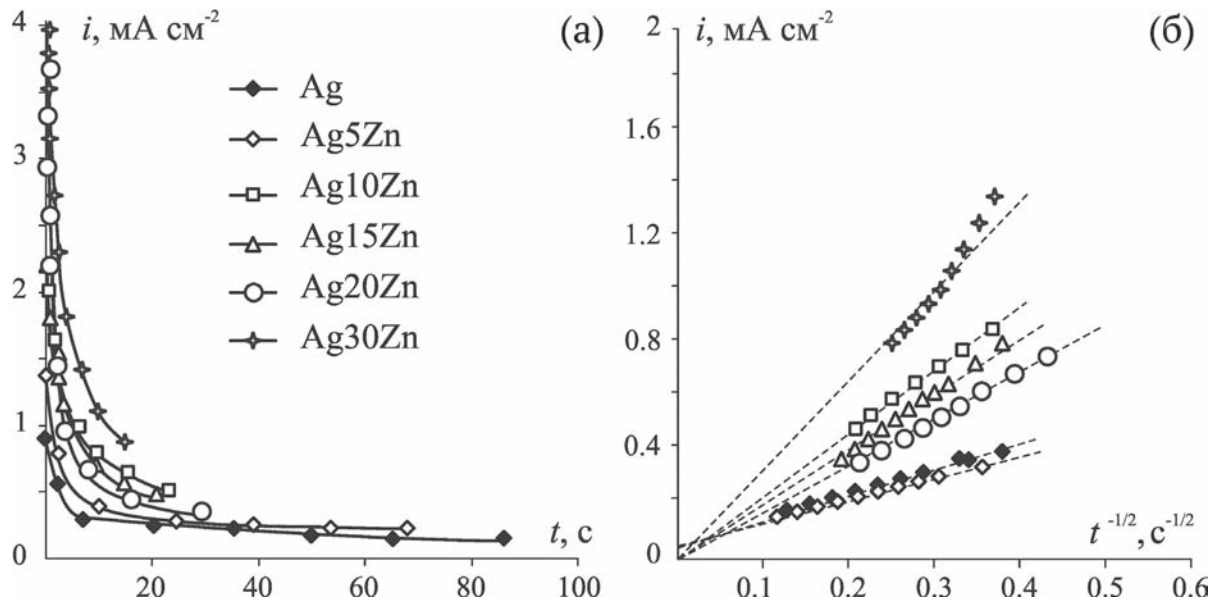
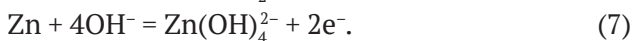
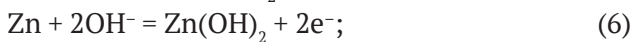
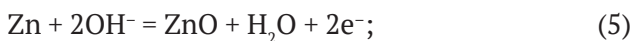
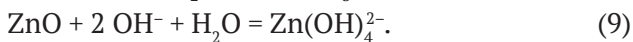


Рис. 2. Хроноамперограммы серебра и сплавов системы Ag-Zn в обычных (а) и коттрелевских координатах (б) в 0.1 М КОН при $E_a = 0.56$ В



В растворах с высоким значением pH (> 10) образуются растворимые продукты:



3.2. Измерение коррозионного потенциала

Определенную информацию о природе и электрохимическом поведении сформированной в 0.1 М КОН оксидной или гидроксидной фазы можно получить при помощи хронопотенциометрии в режиме разомкнутой цепи, осуществляемой после окончания потенциостатической поляризации (рис. 3). При $N_{\text{Zn}} \leq 10$ ат.% потенциал свободной коррозии E_0 окисленных сплавов слабо меняется с течением времени и остается близким к значениям, характерным для оксида Ag(I), сформированного на серебре. При увеличении концентрации цинка в сплаве потенциал E_0 смещается к менее положительным значениям. Вместе с тем, наблюдается довольно резкое уменьшение потенциала во времени. Причиной снижения E_0 может быть химическое растворение оксида Ag(I):



Возможность протекания этого процесса на серебре и его сплавах с золотом подтверждена результатами экспериментов по измерению фотопотенциала [20–22].

3.3. Селективное растворение сплавов Ag-Zn

Хроноамперограммы, полученные на сплавах Ag15Zn и Ag30Zn в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3 при различных потенциалах E^{SD} , имеют схожую форму. Типичные токовые транзенты представлены на рис. 4а для сплава Ag15Zn. За время анодной поляризации ток падает практически до нуля, отражая практически полное обесцинкование поверхностного слоя сплава. Наличие линейных участков в коттрелевских координатах (рис. 4б) позволяет применить теорию хроноамперометрии СР для расчета коэффициента диффузии и концентрации вакансий [15, 16]:

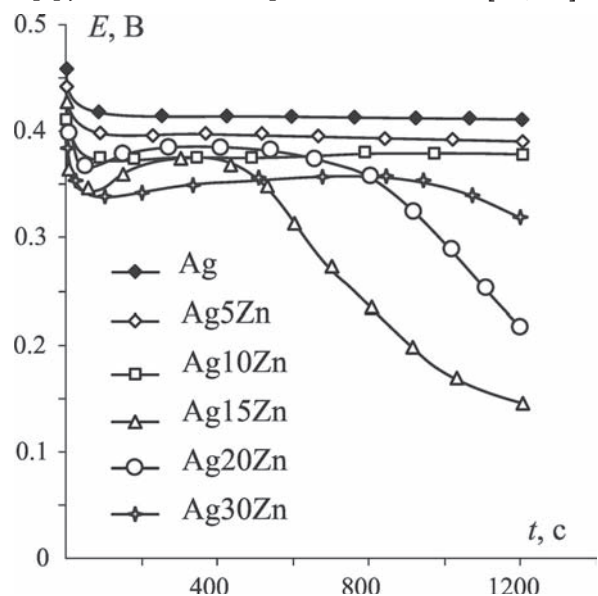


Рис. 3. Хронопотенциограммы серебра и сплавов Ag-Zn после анодного окисления в 0.1 М КОН

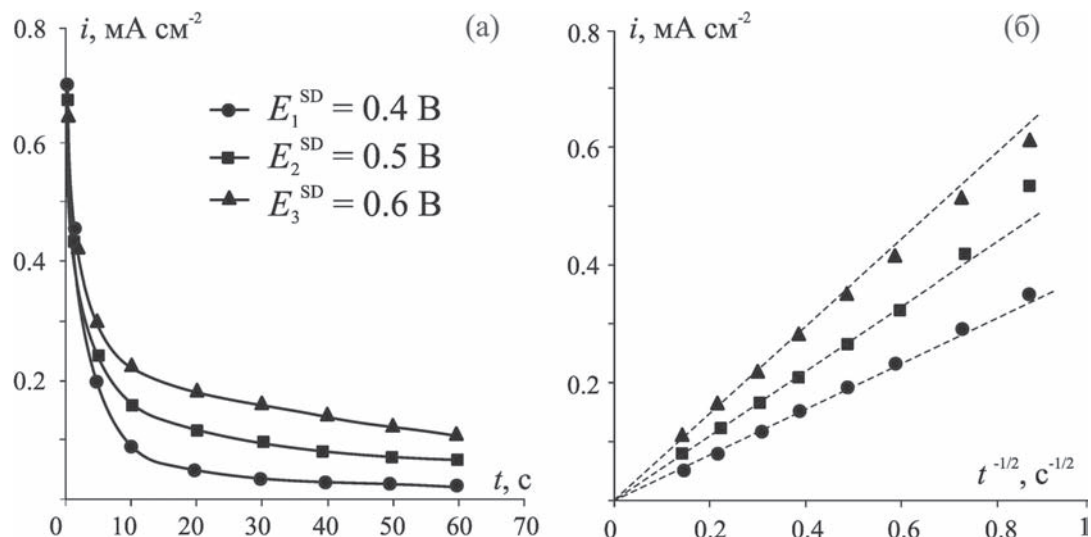


Рис. 4. Хроноамперограммы сплава Ag15Zn в обычных (а) и коттрелевских (б) координатах при различных потенциалах E^{SD} в 0.01 М HNO_3 + 0.09 М KNO_3

$$I(t) = \frac{z_A F N_A D_A^{1/2} S_g}{V_m \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right]. \quad (11)$$

Здесь I – ток, t – время, z_A – количество электронов, участвующих в процессе окисления электроотрицательного компонента, N_A – объемная концентрация атомов компонента А в сплаве, $D_A = D_v$, N_v – коэффициент диффузии атомов компонента А в поверхностном слое сплава, D_v – коэффициент диффузии вакансий, N_v – концентрация вакансий, S_g – геометрическая площадь поверхности электрода, V_m – молярный объем сплава, $R = 8.314$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, $T = 298$ К – температура, η – перенапряжение.

Значения равновесных концентраций вакансий, равные $2.55 \cdot 10^{-5}$ и $1.05 \cdot 10^{-5}$ ат.% в сплавах Ag15Zn и Ag30Zn соответственно, получены по термодинамическим расчетам с использованием данных об энергии образования вакансий и коэффициентах их диффузии в индивидуальных металлах [16].

Коэффициенты диффузии цинка D_A , рассчитанные по (11) из наклонов $i, t^{-1/2}$ -зависимостей

для каждого из сплавов, повышаются с ростом E^{SD} (табл. 2). Согласно твердофазно-диффузионному механизму СР, причиной тому является увеличение концентрации сверхравновесных вакансий (табл. 2), то есть, уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя.

3.4. Анодное окисление сплавов Ag-Zn после селективного растворения

Хроноамперограммы, полученные в 0.1 М КОН на сплавах с различным уровнем вакансионной дефектности поверхностного слоя, по форме схожи с хроноамперограммами, полученными на сплавах без предварительного СР (на рисунках не приводятся). Сохраняются и линейные участки в критериальных координатах, указывающие на транспортную природу ограничений анодного процесса в щелочной среде. Скорее всего, и природа анодно сформированных продуктов не претерпевает значительных изменений при переходе от сплавов без СР к сплавам после СР.

3.5. Катодное восстановление нерастворимых продуктов окисления сплавов

Катодные вольтамперограммы, полученные на серебре и сплавах с равновесной концентра-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии цинка D_A и концентрация сверхравновесных вакансий N_v в поверхностном слое Ag-Zn сплавов при различных потенциалах E^{SD}

Сплав	E^{SD} , В	D_A 10^{18} , cm^2 c^{-1}	N_v 10^4 , ат.%
Ag15Zn	0.40	3.8	1.0
	0.50	8.1	2.1
	0.60	12.2	3.2
Ag30Zn	0.40	0.7	0.09
	0.50	1.1	0.1
	0.60	2.7	0.4

цией вакансий после окончания анодного окисления и смены раствора в ячейке, представлены на рис. 5а.

Учитывая значения равновесных потенциалов процессов (3)–(7), можно заключить, что максимум катодного тока при потенциалах $E_{\text{Ag(I)}} = 0.32\text{--}0.36$ В отвечает процессу восстановления оксида Ag(I). Резкое увеличение катодного тока, связанное с началом выделения водорода, наблюдается при потенциалах около -1.0 В, что заметно выше равновесных потенциалов образования/восстановления оксида или гидроксида цинка (~ -1.3 В). Таким образом, если продукты окисления цинка и присутствуют в оксидной пленке на сплавах, то выявить их наличие при помощи катодных вольтамперограмм невозможно.

Если катодному восстановлению предшествует 20-минутный этап измерения потенциала в режиме открытой цепи, то форма вольтамперограмм в целом не меняется (рис. 5б). Однако пик восстановления оксида Ag(I) резко снижается по амплитуде, а на сплавах Ag₂₀Zn и Ag₃₀Zn вообще отсутствует. Действительно, на этих сплавах значение E_0 оказывается ниже потенциалов $E_{\text{Ag(I)}}$ восстановления Ag₂O. Следует полагать, что основной объем сформированного оксида уже растворился химически по (10) за период регистрации потенциала открытой цепи.

Если анодному окислению предшествует СР сплавов (этапы 1' и 2'), то потенциалы E_0 и $E_{\text{Ag(I)}}$ на катодных вольтамперограммах смещаются к более положительным значениям, характерным для чистого серебра (рис. 5в). Надежно фиксируется катодный пик восстановления оксида Ag(I), причем абсолютные значения максимального

тока значительно выше, чем на сплавах, не подвергнутых предварительному СР.

3.6. Выход по току процесса анодного образования оксида Ag(I)

Результаты расчетов токовой эффективности по (1) и скорректированной на это значение по (2) толщины пленок Ag₂O, сформированных на серебре и на сплавах системы Ag-Zn, сведены в табл. 3 и 4. Катодный заряд Q_c , характеризующий восстановление оксида Ag(I), рассчитан по результатам катодной вольтамперометрии (рис. 5а, б, в) в области потенциалов от E_0 до $E = 0.20$ В.

Выход по току анодного оксидообразования на сплавах без СР (табл. 3) ниже, чем на серебре, и уменьшается с ростом концентрации цинка в сплаве. Соответственно, снижается и толщина оксида Ag(I) от 32 до 5.8 нм при переходе от Ag к Ag₃₀Zn. Снижение выходов по току с ростом концентрации цинка можно объяснить увеличением пористости оксидной пленки. Как результат, повышается возможность растворения серебра сквозь поры, увеличивается доля тока, расходуемого на образование ионов серебра, поступающих в раствор, а доля тока, расходуемого на формирование пленки, уменьшается.

После 20-минутной выдержки в режиме открытой цепи рассчитанные по (1) значения выхода по току Ψ^* и определенная по (2) толщина оксида L^* еще больше снижаются (табл. 3), что подтверждает предположение о протекании химического растворения оксида серебра в щелочной среде.

Выход по току анодного оксидообразования на сплавах, подвергнутых предварительному

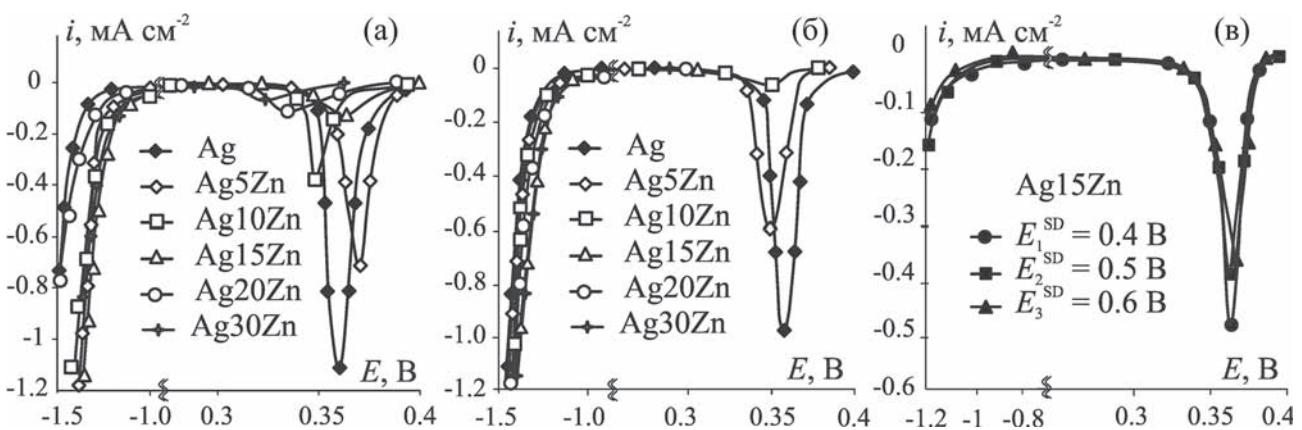


Рис. 5. Катодные вольтамперограммы серебра и сплавов Ag-Zn после анодной поляризации при $E_a = 0.56$ В и смены раствора: (а) в отсутствии и (б) при наличии этапа регистрации потенциала в режиме открытой цепи, а также после этапа предварительного селективного растворения сплава Ag₁₅Zn (в)

Таблица 3. Выход по току Ψ и толщина L оксида Ag(I), анодно сформированного на серебре и сплавах без предварительного СР

N_{Zn} , ат. %	Без режима открытой цепи		После режима открытой цепи	
	Ψ , %	L , нм	Ψ^* , %	L^* , нм
0	94.4	32.0	89.1	30.3
5	70.7	24.0	65.5	22.3
10	39.4	13.0	28.7	9.6
15	28.0	9.5	28.2	9.6
20	24.6	8.4	8.1	2.8
30	16.2	5.8	5.4	1.8

Таблица 4. Выход по току Ψ^{SD} и толщина L^{SD} оксида Ag(I), анодно сформированного на Ag15Zn и Ag30Zn после предварительного СР

N_{Zn} , ат. %	E^{SD} , В	Ψ^{SD} , %	L^{SD} , нм
15	0.4	53.2	18.1
	0.5	47.9	16.3
	0.6	43.3	14.7
30	0.4	12.4	4.2
	0.5	8.1	2.8
	0.6	3.5	1.7

СР (табл. 4), меньше, чем на серебре, но больше, чем на сплавах без предварительного СР. По мере увеличения потенциала СР, то есть уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава, снижается выход по току и толщина оксида Ag(I).

3.7. Морфология анодно сформированных пленок

Сопоставление результатов энергодисперсионного анализа, проведенного на сплавах до начала их анодного окисления и после его завершения, демонстрирует увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое (табл. 5), что подтверждает наличие оксидного слоя на поверхности.

Толщина оксида, предназначенного для СЭМ, увеличена до 120 нм, с учетом найденных значений выхода по току. Типичные СЭМ-изображения окисленной поверхности представлены для Ag15Zn и Ag30Zn без СР (рис. 6 а, б) и для тех же сплавов, но уже подвергнутых предва-

рительному СР при потенциале E_2^{SD} (рис. 6 в, г). На поверхности всех сплавов можно наблюдать отдельные частицы оксидной фазы; форма частиц близка к сферической. В зависимости от исходной концентрации цинка в сплаве и условий подготовки поверхности к окислению меняется размер частиц и их количество на единице поверхности электрода.

На сплавах, не подвергнутых предварительному СР, можно проследить снижение диаметра частиц сформированного оксида по мере увеличения концентрации цинка (табл. 6). Возможно, данная ситуация связана с уменьшением межатомного расстояния Ag-Ag от 0.409 до 0.403 нм с ростом N_{Zn} от 0 до 30 ат. % [23]. Вместе с тем, наблюдается увеличение количества частиц на единице поверхности электрода.

При переходе к сплавам, подвергнутым предварительному СР, диаметр частиц уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода увеличивается (табл. 6). В данном

Таблица 5. Содержание элементов (ат.%) в образцах сплавов до и после анодного окисления

Этап	Элемент	Сплав				
		Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
До окисления	Ag	93.77	89.32	85.99	77.84	71.36
	Zn	6.23	10.68	14.01	22.16	28.64
После окисления	Ag	54.23	61.66	52.45	38.50	40.27
	Zn	2.90	8.30	7.81	11.23	15.86
	O	42.87	30.03	39.74	50.27	43.87

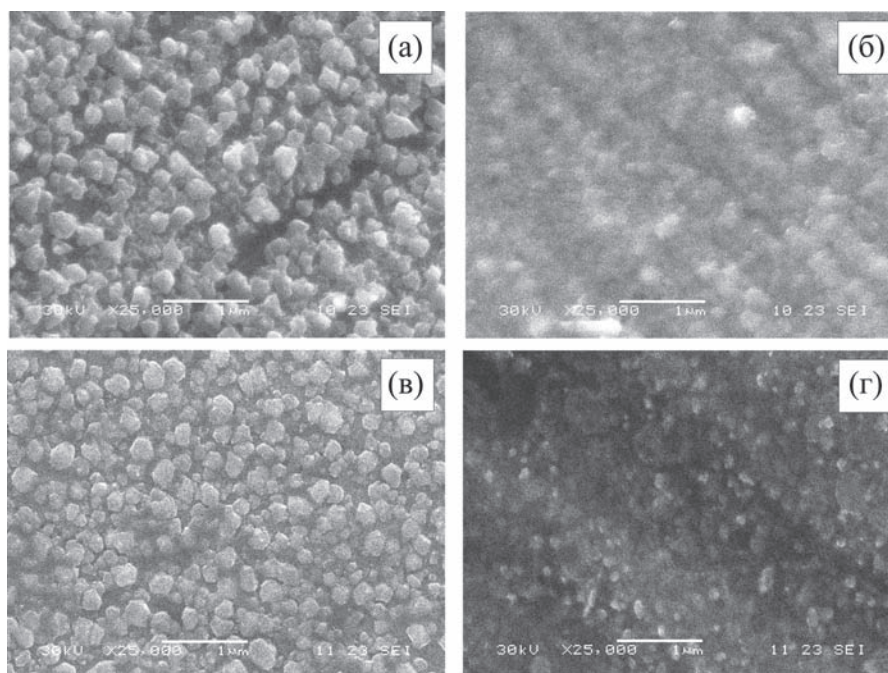


Рис. 6. СЭМ-изображения оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах Ag15Zn (а), (в) и Ag30Zn (б), (г) в 0.1 М KOH при $E_a = 0.56$ В без СР (а), (б) и после предварительного СР при $E_2^{SD} = 0.50$ В (в), (г)

Таблица 6. Диаметр d частиц Ag_2O и их количество P на единице поверхности электрода

Этап	Параметр	Электрод					
		Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
Без СР	d , нм	350	200	170	180	200	170
	P , $\mu\text{м}^{-2}$	13	13	13	21	28	21
E_1^{SD}	d , нм	–	95	100	90	90	100
	P , $\mu\text{м}^{-2}$	–	111	44	101	68	79
E_2^{SD}	d , нм	–	160	110	110	120	100
	P , $\mu\text{м}^{-2}$	–	44	59	59	87	70
E_3^{SD}	d , нм	–	90	100	95	90	95
	P , $\mu\text{м}^{-2}$	–	70	70	71	67	60

случае уменьшение размера частиц оксида Ag(I) связано, скорее всего, с повышением уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя сплавов. Четкой тенденции снижения диаметра или повышения количества частиц оксида на единице поверхности электрода с ростом концентрации цинка на сплавах после СР проследить не удается.

4. Выводы

1. Основным продуктом процесса анодного растворения в водной щелочной среде гомогенных поликристаллических сплавов системы Ag-Zn (α -фаза), а также данных сплавов, но подвергнутых предварительному селективному растворению цинка из их поверхностного слоя в кислой среде, является оксид Ag(I).

2. Серебряно-цинковые сплавы с обогащенным до практически чистого серебра, но структурно-разупорядоченным, поверхностным слоем, характеризуются повышенной токовой эффективностью процесса анодного оксидирования, а также большей толщиной оксида Ag(I) в сравнении с равновесными сплавами того же химического состава. Вместе с тем, указанные характеристики оказываются заметно ниже в сравнении с компактным поликристаллическим серебром.

3. Оксид Ag(I), анодно сформированный на серебре и серебряно-цинковых сплавах (α -фаза) не только исходного состава, но и после селективного извлечения цинка из их поверхностного слоя, в щелочной среде химически нестабилен.

4. Диаметр частиц анодно сформированного оксида Ag(I) уменьшается, а количество частиц на единице поверхности электрода увеличивается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя сплава.

Благодарности

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

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Gao X.-Y., Wang S.-Y., Li J., Zheng Y.-X., Zhang R.-J., Zhou P., Yang Y.-M., Chen L.-Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. *Thin Solid Films*. 2004;455–456: 438–442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.242>

2. Mehdi H. E., Hantehzadeh M. R., Valedbagi Sh. Physical properties of silver oxide thin film prepared by DC magnetron sputtering: effect of oxygen partial pressure during growth. *J. Fusion Energy*. 2013;32(1): 28–33. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10894-012-9509-5>

3. Ferretti A. M., Ponti A., Molteni G. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide–alkyne cycloaddition. *Tetrahedron Letters*. 2015;56(42): 5727–5730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.083>

4. Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. *Zinc oxide. From fundamental properties towards novel applications*. Berlin: Springer; 2010. 374 p.

5. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells. *Dalton Trans*. 2014;43(29): 11333–11338. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4DT00827H>

6. Shuaishuai M., Jinjuan X., Yuming Z., Zewu Z. Photochemical synthesis of ZnO/Ag₂O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2(20): 7272–7280. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA00464G>

7. Shahriary L., Athawale A. A. Electrochemical deposition of silver/silver oxide on reduced graphene oxide for glucose sensing. *J. Solid State Electrochem*. 2015;19(8): 2255–2263. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2865-0>

8. Istomina O. V., Evstropiev S. K., Kolobkova E. V., Trofimov A. O. Photolysis of diazo dye in solutions and

films containing zinc and silver oxides. *Optics and Spectroscopy*. 2018;124(6): 774–778. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060097>

9. Xiang Q., Meng G., Zhang Y., Xu J., Xu P., Pan Q., Yu W. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. *Sens. Actuators B*. 2010;143(2): 635–640. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.007>

10. Meng F., Hou N., Jin Z., Sun B., Guo Z., Kong L., Xiao X., Wu H., Li M., Liu J. Ag-decorated ultra-thin porous single-crystalline ZnO nanosheets prepared by sunlight induced solvent reduction and their highly sensitive detection of ethanol. *Sens. Actuators B*. 2015;209: 975–982. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.078>

11. Kaesche H. *Corrosion of metals*. Berlin: Springer-Verlag; 2012. 594 p.

12. McCafferty E. *Introduction to corrosion science*. New York: Springer; 2010. 583 p.

13. Marcus P. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York: Marcel Dekker; 2002. 729 p.

14. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та; 1983. 166 с. (In Russ.)

15. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та; 1988. 402 с. (In Russ.)

16. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга; 2004. 288 с. (In Russ.)

17. Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 363 p.

18. Муртазин М. М., Нестерова М. Ю., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Оксид серебра (I) на сплавах серебра с цинком: анодное формирование и свойства. *Электрохимия*. 2019;55(7): 873–884. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0424857019070089>

19. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic Peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation. *Corrosion Science*. 2007;49: 4523–4541. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.046>

20. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Фотополяризация в анодном оксиде Ag₂O на серебре при УФ-облучении. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005;7(2): 141–149. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_07_2_2005_006.pdf

21. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. Determining some structure-sensitive characteristics of nano-sized anodic Ag(I) oxide from photopotential spectroscopy. *Protection of Metals*.

2007;43: 591–599. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0033173207060124>

22. Kudryashov D. A., Grushevskaya S. N., Olalekan O., Kukhareva N.V., Vvedenskii A.V. Effect of orientation of crystal face of silver and its alloying with gold on properties of thin anodic Ag(I) oxide films: II. Photopotential. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010;46(1): 32–39. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205110010041>

23. Pearson W. B. *A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*. Pergamon Press: London; 1958. 1044 p.

Информация об авторах

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент, кафедра физической химии, Воронежский

государственный университе, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sg@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Зайцева Валерия Олеговна, студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: valera.zaytseva.00@mail.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2529>

Поступила в редакцию 30.01.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.00.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.975: 539.231

Рентгенодифракционное исследование тонких металлических пленок с магнитными слоями сплава Fe-Cr-Co

© 2020 В. С. Зайончковский^{✉,а}, И. А. Антошина^б, Аунг Чжо Чжо^а, Е. И. Исаев^б, И. М. Миляев^с

^аКалужский филиал «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», ул. Баженова, 2, Калуга 248000, Российская Федерация

^бОбнинский институт атомной энергетики — филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Студенческий городок, 1, Обнинск 249034, Калужская обл., Российская Федерация

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский пр. 49, Москва 119334, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи – определение фазового состава структур пленочных постоянных магнитов со слоями сплава Fe-Cr-Co микронного диапазона толщин, называемого сплавом Kaneko. Знание фазового состава необходимо для разработки физико-технологических подходов создания оптимальных структур на подложках монокристаллического кремния с пленочным постоянным магнитом на основе дисперсионно-твердеющего сплава с вектором намагниченности в плоскости кремниевой подложки.

Методом магнетронного напыления на кремниевой подложке были получены трехслойные металлические пленки: слой дисперсионно-твердеющего сплава на основе системы Fe-Cr-Co (толщиной 3600 нм), компенсационный медный слой (3800 нм) и ванадиевый адгезионно-барьерный слой (110 нм). Сформированные на кремниевой подложке многослойные пленки подвергались одномоментному отжигу в высоком вакууме в диапазоне температур 600–650 °С. Методом рентгеновской дифракции выполнен качественный фазовый анализ структур, полученных магнетронным напылением и подвергнутых одноступенчатой термической обработке.

Определено, что в слое дисперсионно-твердеющего сплава на основе системы Fe-Cr-Co, полученного магнетронным напылением, не образуются окислы основных компонентов и σ -фаза, как в процессе получения, так и после высоковакуумного «быстрого» одномоментного отжига в диапазоне температур 600–650 °С. При температуре отжига 630 °С наблюдается максимальная интенсивность рентгеновской линии (110) α -фазы, что свидетельствует о формировании преимущественно α -твердого раствора и является предпосылкой для корректного проведения последующих ступеней отжига для спинодального распада этой фазы.

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

Для цитирования: Зайончковский В. С., Антошина И. А., Аунг Чжо Чжо, Исаев Е. И., Миляев И. М. Рентгенодифракционное исследование тонких металлических пленок с магнитными слоями сплава Fe-Cr-Co. Конденсированные среды и межфазные границы. 2020;22(1): 58–65. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2529>

1. Введение

В настоящее время различные материалы являются основой для создания постоянных магнитов в объемном исполнении. Материалы, ис-

пользуемые 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 магнитомягких актив-

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

ных слоев магниторезисторов магниторезистивных интегральных микросхемах (ИМС) на кремниевых подложках [1–4]. Эти ИМС входят в состав бесконтактных датчиков тока и датчиков состояния битов в магнитных дисковых накопителях информации. Планарное смещение магниторезисторов необходимо для подавления части шума, связанной со скачками Баркгаузена. Созданные в работе [4] высококачественные пленочные магниты были реализованы на основе драгоценных металлов, что сильно увеличивает цену этих магнитов. Конкурентами магнитов из драгоценных металлов являются магниты из дисперсионно-твердеющих сплавов (ДТС) на основе систем Fe-Cr микронного диапазона толщин, называемых сплавом Kaneko [1, 5], и Al-Ni-Co [6]. Свойства этих сплавов зависят от внутренних свойств спинодальных фаз, формирующихся в сплавах, и от режимов выполняемых термообработок. Формирование парамагнитных σ - и γ - фаз оказывает деструктивный эффект на магнитные свойства материалов этих двух систем [4, 5]. Объемные сплавы системы на основе Fe-Cr-Co имеют лучшие механические характеристики, чем сплавы Al-Ni-Co, из которых заготовки для магнетронных мишеней можно изготовить только литьем. Сплавы системы Fe-Cr-Co могут обрабатываться давлением и резанием. Магниты на основе материалов системы Fe-Cr-Co выпускаются с использованием этапа термообработки в магнитном поле, при котором реализуется появление анизотропии формы кристаллитов α_1 -фазы, приводящей к высоким значениям коэрцитивной силы [7]. И чем выше величина напряженности магнитного поля будет при отжиге, тем выше будет величина коэрцитивной силы при последующих ступенчатых отжигах [8]. Процесс получения высококачественных магнитов на основе этих материалов нуждается в тщательной проверке фазового состояния на нескольких этапах термообработок.

В работах [2, 3] описаны свойства пленок сплава системы Fe-Cr-Co на кремниевых подложках. Важнейшая характеристика магнитотвердых материалов – коэрцитивная сила H_c , имеет для этих слоев приемлемую величину для использования в магниторезистивных ИМС для субмикронных толщин слоев ДТС. Пленки со слоями ДТС толщиной несколько микрон имеют существенно меньшие значения величины H_c [9]. Для обеспечения приемлемого уровня значений H_c микронного диапазона толщин необходимо оптимально управлять процессом спинодального распада объемно-центрированной α -фа-

зы однородного твердого раствора хрома в железе, при отсутствии γ - и σ -типов фаз. Это можно сделать, если проводить фазовый анализ состава слоев, указанных выше пленок.

Целью настоящей работы является определение фазового состава слоев ДТС для разработки физико-технологических подходов создания оптимальной гетероструктуры с пленочным постоянным магнитом на основе дисперсионно-твердеющего сплава Fe-Cr-Co микронного диапазона толщин с вектором намагниченности в плоскости кремниевой подложки.

2. Экспериментальная часть

2.1. 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 создавался 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 на основе системы Fe-Cr-Co. Магнетроны функционировали с током плазмы до 3 А. Быстрая термическая обработка – БТО (rapid annealing), с целью достижения высококоэрцитивного состояния производилась в вакуумной печи при откачке диффузионным паромасляным насосом. При этом давление остаточных газов было не выше 10^{-3} Па, и вследствие откачки диффузионным паромасляным насосом атмосфера остаточных газов в печи имела восстановительный характер.

2.2. Измерительная аппаратура

Рентгенофазовый анализ напыленных пленок проводился с помощью дифрактометра ДРОН-7М с использованием медного излучения с длиной волны $\lambda_{\text{ком}} = 0.154186$ нм [10].

При получении рентгенограмм использовался режим пошагового сканирования с шагом

0.05 углового градуса, напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ, анодный ток 15 мА, экспозиция 5 с. В нашей работе применялись интервалы съемки 10–110 угловых градусов.

2.3. Пленочные структуры

В данной статье представлены результаты исследования структур, созданных на монокристаллических кремниевых, двусторонне полированных подложках КДБ-10 с ориентацией плоскости (111). Для проведения рентгеновских измерений использовались образцы в виде квадратов со стороной 15 мм. Первым слоем, напыляемым на кремниевую подложку, был слой ванадия толщиной 110 нм. На него был напылен слой меди толщиной 3800 нм и последним напылялся слой Fe-Cr-Co толщиной 3600 нм. Толщины слоев определялись с помощью конфокального микроскопа «NanoFocus» в исполнении « μ -Surf» [11], по величине ступеней, сформированных с помощью фотолитографии и последующего мокрого травления.

Содержание основных компонентов в мишени (Cr 25 вес. % и Co 12 вес. %) определялось с помощью портативного анализатора MetЭксперт (рентгеновского флуоресцентного спектрометра) [12]. В данном исследовании использовалась мишень из сплава на основе системы Fe-Cr-Co для получения СДТС. Для объемного сплава на основе системы Fe-Cr-Co используется простая термообработка, но при этом реализуются достаточно низкие магнитные параметры.

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

Для сохранения целостности структуры в состав пленки был включен компенсирующий слой меди, который может деформироваться в больших пределах, так как имеет большое относительное удлинение δ до разрыва ($\delta_{\max \text{Cu}} = 45\%$) [13]. Но в связи с тем, что этот слой имеет плохую адгезию к монокристаллическому кремнию, то в структуру пленки был добавлен адгезионный слой ванадия. Этот слой плохо приспособлен для компенсации модуляции параметра кристаллической решетки СДТС ($\delta_{\max \text{V}} = 17\%$), [14], но, с одной стороны, проявляет высокие адгезионные

свойства к монокристаллическому кремнию [15] и, с другой стороны, хорошо совместим со слоем меди [16]. Это связано с тем, что ванадий не образует интерметаллидов с медью. При этом слой ванадия является диффузионным барьером для меди, не допуская непосредственного контакта меди с кремнием.

При получении объемных магнитов на основе большинства марок ДТС с помощью высокотемпературной гомогенизации и последующей закалки не допускают появления нежелательных γ - и σ -фаз, которые возникают в процессе остывания слитков на воздухе при температурах выше 600 °С [17]. Однако для используемого нами состава мишени (Fe – 25 вес. % Cr – 12 вес. % Co) такое жесткое требование может не выдвигаться [18]. По нашей технологии пленки напылялись магнетронным способом, при этом температура подложек не превышала 200 °С, что недостаточно для плавления СДТС.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена дифрактограмма металлической пленки, напыленной на кремниевую монокристаллическую подложку с ориентацией (111). На рентгенограмме представлены высокоинтенсивные максимумы (111) и (333) от кремниевой подложки. Рентгеновские максимумы от напыленных слоев пленки практически не видны в данном масштабе.

Для рентгенофазового анализа трехслойной металлической пленки были получены дифрактограммы в интервале углов 40–94° для того, чтобы исключить высокоинтенсивные максимумы от подложки (рис. 2). При этом шаг сканирования был равен 0.05°. В этом интервале углов 2θ наблюдается слабый максимум (222) кремния. Наличие рентгеновских максимумов разных порядков отражения от кристаллографической плоскости (111) согласуется с данными из Международной базы рентгеновских данных PDF-2 (карточка 03-065-1060 ICDD PDF-2).

На дифрактограмме присутствуют максимумы, соответствующие α -фазе твердого раствора FeCrCo (карточки 03-065-4664 и 00-034-0396 ICDD PDF-2). По рефлексу (110) (рис. 2) был рассчитан период решетки α -фазы $a = 0.2858$ нм, что соответствует нижней границе диапазона $a = (0.286–0.289)$ нм согласно [21].

Были проиндицированы рентгеновские максимумы меди (рис. 2). Медь имеет гранцентрированную кубическую решетку с параметром кристаллической решетки $a = 0.36148$ нм [23]. Согласно данным работы [22] в сплавах на

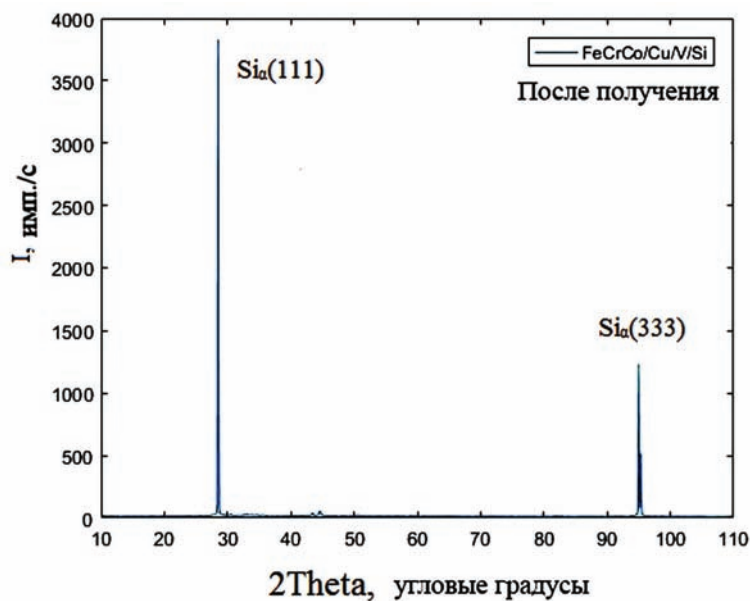


Рис. 1. Дифрактограмма трехслойной металлической пленки на кремниевой монокристаллической подложке с ориентацией плоскости (111). Шаг сканирования 0.1° , интервал съемки (10–110) $^\circ$

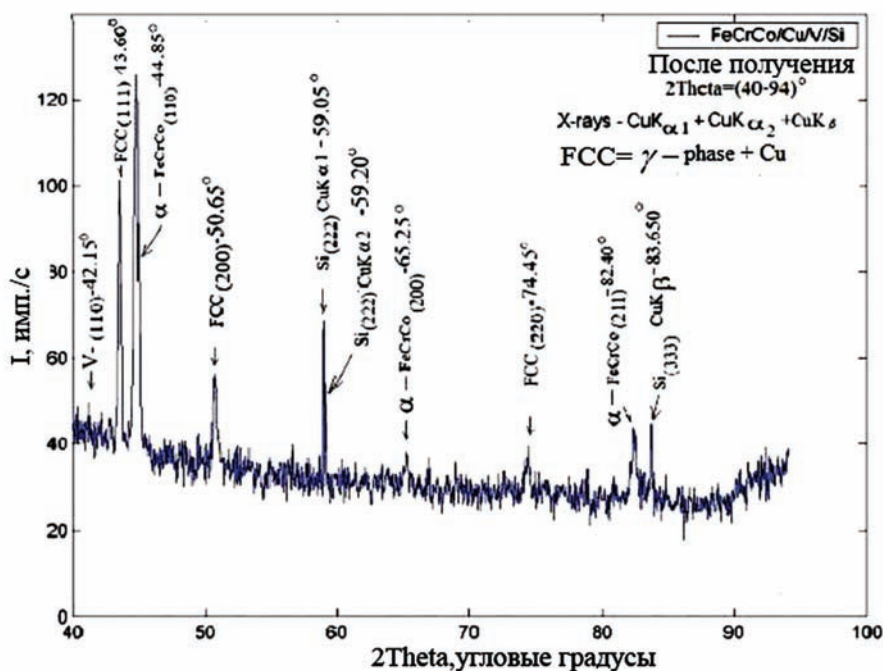


Рис. 2. Дифрактограмма трехслойной металлической пленки на кремниевой монокристаллической подложке с ориентацией плоскости (111). Шаг сканирования 0.05° , интервал съемки (40–94) $^\circ$

основе системы Fe-Cr-Co возможно существование γ -фазы с гранцентрированной кубической решеткой и периодом решетки $a = (0.357-0.361)$ нм. Медь и γ -фаза имеют кристаллические решетки с очень близкими параметрами. Поэтому в рамках данного исследования разделить рефлексы от γ -фазы и меди не представилось возможным. Разделение рефлексов можно провести, используя, например, методы нейтронографии.

Высокие уровни коэрцитивной силы для объемных образцов были достигнуты только при проведении отжига в диапазоне 500–700 $^\circ\text{C}$ [17]. Для выяснения фазового состава СДТС после термической обработки были приготовлены образцы из одной кремниевой пластины с напыленной в одном процессе металлической пленкой. Образцы подвергались отжигу в вакуумной печи в течении 1 минуты в диапазоне температур 600–650 $^\circ\text{C}$ [17].

Для сравнения дифрактограмм отожженных образцов необходимо убедиться в идентичности условий их съемки. Для этого необходимо было выбрать рентгеновский рефлекс, который не зависит от условий отжига. Таким рефлексом можно считать дублет (222), полученный от кремниевой подложки при прохождении рентгеновских лучей через напыленную трехслойную металлическую пленку, рис. 3. На этом рисунке представлен рентгеновский максимум (222) кремниевой подложки для образ-

цов после напыления и после последующих отжигов при температурах 600, 630 и 650 °С. Интенсивность максимума не изменялась, что свидетельствует о том, что скорость счета фотонов при данных съемках была стабильной с точностью до 5 %.

После получения доказательства стабильности регистрации дифрактограмм можно провести анализ изменения содержания α -фазы по изменению интенсивности рентгеновского максимума (110). Согласно рис. 4, максимальную интег-

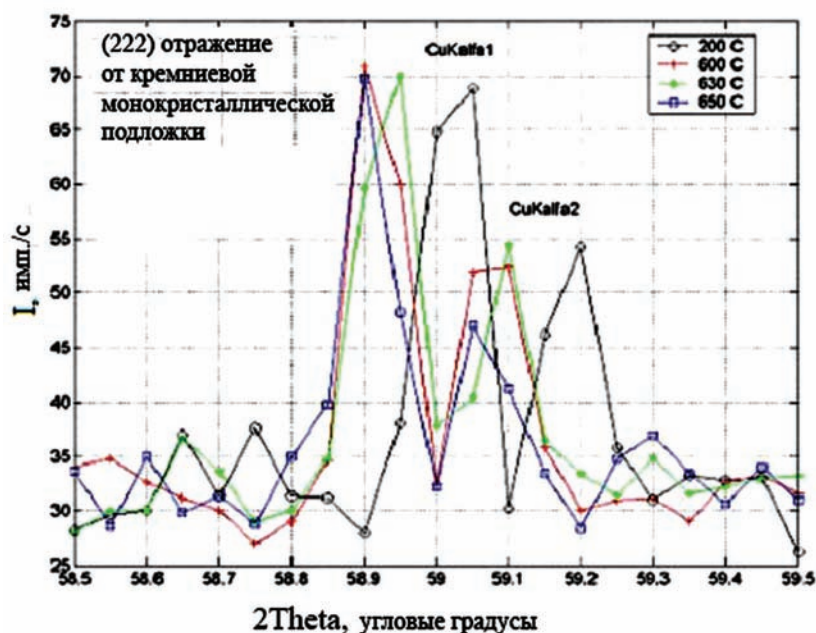


Рис. 3. Интенсивность рентгеновского максимума (222) кремния для образцов после напыления и после одноминутного изохронного отжига при 600, 630 и 650 °С

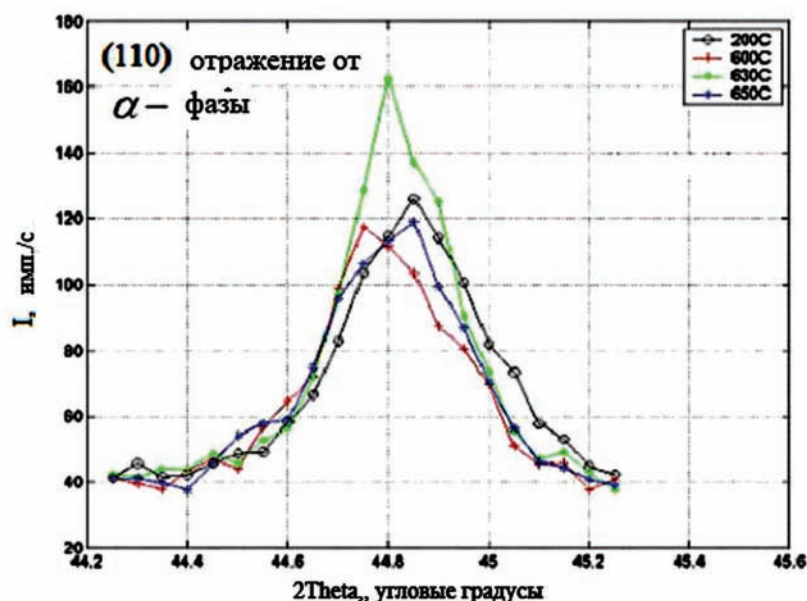


Рис. 4. Интенсивность рентгеновского максимума (110) α -фазы для образцов после напыления и после одноминутного изохронного отжига при 600, 630 и 650 °С

ральную интенсивность имеет линия (110), полученная для образца, после отжига при 630 °С.

Профили рентгеновской линии (111) « γ -фазы + Cu» для образцов после напыления и после последующих отжигов при температурах 600, 630 и 650 °С представлены на рис. 5.

Важной характеристикой проведенных экспериментов является зависимость интенсивности рентгеновских максимумов от температуры отжига для линии (110) α -фазы и линии (111) « γ -фазы + Cu», рис. 6. Максимальная интенсивность

линии (110) α -фазы наблюдается для образца, прошедшего отжиг при температуре 630 °С, при этом достигается минимум линии (111) « γ -фазы + Cu». Толщина слоя меди при отжиге в этом диапазоне температур не меняется, поэтому изменения линии (111) « γ -фазы + Cu» происходят за счет изменения концентрации γ -фазы. При этом интенсивность этой линии для образца, прошедшего отжиг при температуре 630 °С, достигает минимума. То есть при этой температуре достигается условие минимальной кон-

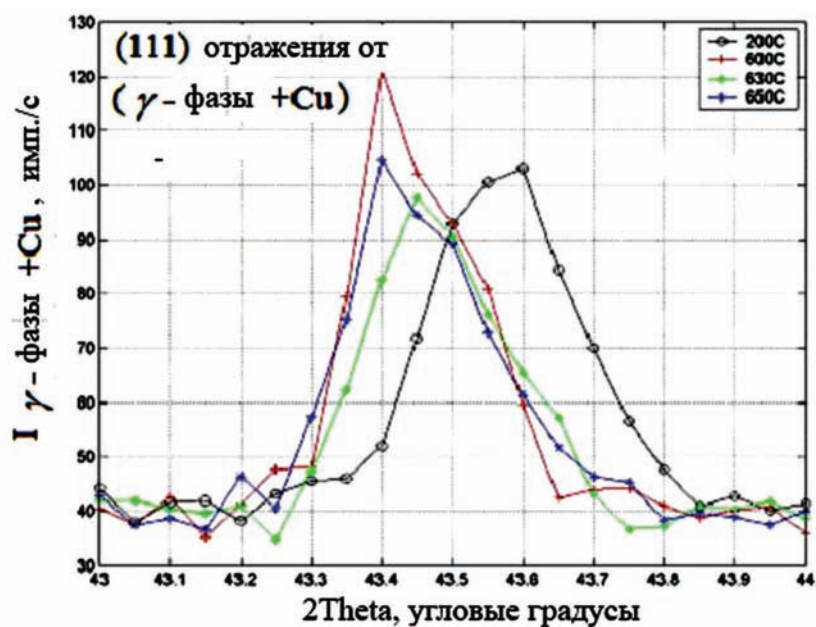


Рис. 5. Интенсивность рентгеновского максимума (111) « γ -фазы + Cu» для образцов после напыления и после одноминутного изохронного отжига при 600, 630 и 650 °С

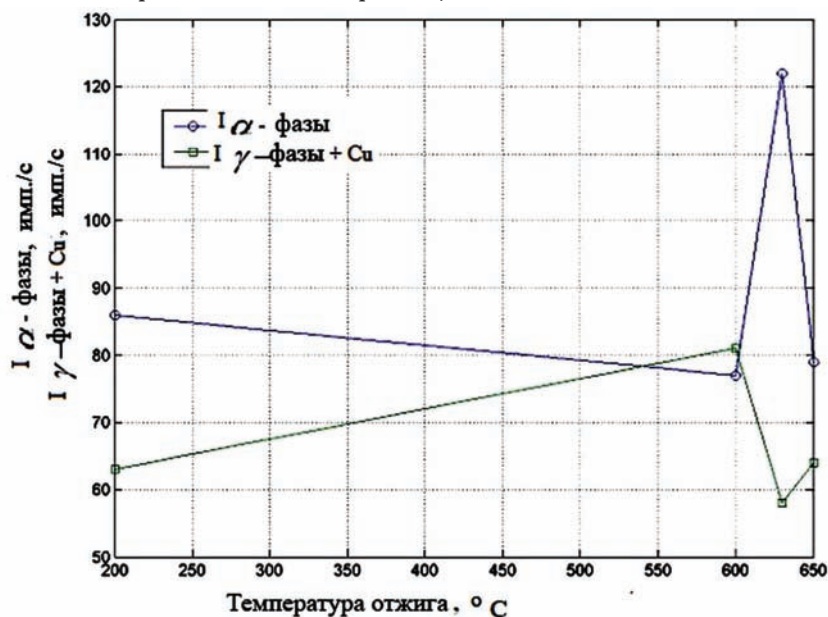


Рис. 6. Зависимость интенсивности рентгеновских линий (110) α -фазы, и (111) « γ -фазы + Cu» от температуры отжига, без учета уровня шума 40 имп./с

центрации γ -фазы и максимальной концентрации α -фазы. А так как при длительных отжигах α -фаза распадается на фазы α_1 и α_2 , то это приведет к росту коэрцитивной силы исследуемых пленок [1].

Довольно часто в объемных образцах сплавов Fe-Cr-Co присутствует σ -фаза, резко снижающая магнитные характеристики этих сплавов. Согласно работе [21], эта фаза может занимать до 59 % от объема образца. Для этой фазы наибольшую интенсивность имеют рентгеновские максимумы, связанные с отражением от плоскостей σ -фазы с индексами (411) и (410) [24]. На дифрактограммах всех образцов до и после отжига отсутствуют рефлексы, связанные с отражением от σ -фазы, обладающей тетрагональной решеткой типа β -урана. Согласно карточке 01-089-4790 ICDD PDF-2 [24], наиболее интенсивные отражения данной структуры (411) и (410). Параметры решетки σ -фазы по данным работы [21] имеют значения в диапазонах: $a = (0.8794-0.881)$ нм, $c = (0.4552-0.458)$ нм. Проведенные по этим данным расчеты показали, что в излучении CuK_α местоположение рентгеновских максимумов (411) и (410) должно соответствовать диапазонам углов 2θ ($46.91-47.05^\circ$) и ($41.34-42.29^\circ$) соответственно. В таких же угловых диапазонах наблюдались рефлексы σ -фазы в работе [5]. На дифрактограммах в нашей работе данные рефлексы отсутствуют, что позволяет утверждать, что объем σ -фазы в СДТС ниже предела детектирования данным методом.

Отсутствие рентгеновских рефлексов на углах $2\theta = 49.5^\circ$ и $2\theta = 54.2^\circ$ свидетельствует об отсутствии окисла основного компонента верхнего слоя пленок – окисла железа Fe_2O_3 .

4. Выводы

1. Проиндицированные дифрактограммы гетероструктуры пленочного постоянного магнита на кремниевой монокристаллической подложке, содержащей магнитный слой дисперсионно-твердеющего сплава Fe-Cr-Co показали наличие α -фазы, объем которой достигает максимального значения при температуре одноминутного «быстрого» отжига при 630°C .

2. Определено, что полученные при магнетронном напылении слои ДТС состава Fe-25 вес. % Cr-12 вес. % Co не содержат σ -фазу, и она не образуется после одноминутного высоковакуумного отжига в диапазоне температур $600-650^\circ\text{C}$.

3. Установлено, что, полученная магнетронным напылением гетероструктура не содержит окислы основного компонента железа до и по-

сле одноминутного высоковакуумного отжига в диапазоне температур $600-650^\circ\text{C}$.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system. *AIP Conference Proceedings*. 1972;5: 1088–1092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2953814>
2. Tsung-Shune Chin, Kou-Her Wang, Cheng-Hsiung Lin. High coercivity Fe-Cr-Co thin films by vacuum evaporation. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991;30(8): 1652–1695. DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.30.1692>
3. Chang H. C., Chang Y. H., Yao S. Y. The magnetic properties and microstructures of Fe-Cr-Co thin films obtained by ion beam sputtering. *Materials Science and Engineering B*. 1996; 39(2): 87–94. DOI: [10.1016/0921-5107\(95\)01428-4](https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)01428-4)
4. Masahiro Kitada, Yoshihisa Kamo, Hideo Tanabe. Magnetoresistive thin-film sensor with permanent magnet biasing film. *Journal of Applied Physics*. 1985;58(4): 1667–1670. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.336058>
5. Rastabi R. A., Ghasemi A., Tavoosi M., Ramazani M. Magnetic features of Fe-Cr-Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering. *Magnetic Materials*. 2017;426(15): 742–752. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.132>
6. Zubair Ahmad, Zhongwu Liu, A. ul Haq. Synthesis, magnetic and microstructural properties of Alnico magnets with additives. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;428: 125–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.023>
7. Jin Y., Zhang W., Kharel P. R., Valloppilly S. R., Skomski R., Sellmyer D. J. Effect of boron doping on nanostructure and magnetism of rapidly quenched $\text{Zr}_2\text{Co}_{11}$ -based alloys. *AIP Adv*. 2016;6(5): 056002. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4942556>
8. Lin Zhang, Zhaolong Xiang, Xiaodi Li, Engang Wang. Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary. *Nanomaterials (Basel)*. 2018;8(8): 578. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano8080578>
9. Zayonchkovskiy V., Kyaw A. K., Milyaev, I., Perov N., Prokhorov I., Klimov A., Andreev A. (2019). Thin metal films with dispersion-hardening magnetic layers of Fe-Cr-Co alloy. *Kondensirovannyye Sredy*

i Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases. 2019;21(4): 505–518. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2362>

10. Миркин Л. И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Физматгиз; 1961. 863 с.

11. Сайт компании NanoFocus. Режим доступа: <https://m.nanofocus.de/en/>

12. Сайт компании ООО «ГЕО-НДТ». Режим доступа: <https://www.geo-ndt.ru/pribor-6855-rentgenofluorescentnii-analizator-meteksper.htm>

13. *Справочник по цветным металлам*. Режим доступа: <https://libmetal.ru/index.htm>

14. Сайт «Всё о металлургии». Режим доступа: <http://metal-archive.ru/vanadiy/955-mehanicheskie-svoystva-vanadiya.html>

15. Громов Д. Г. Мочалов А. И., Сулимин А. Д., Шевяков В. И. *Металлизация ультрабольших интегральных схем*. М.: БИНОМ; 2012. 277 с.

16. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в трех томах*. М.: Машиностроение; 1997. 872 с.

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

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

19. Bragg W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57 (1913). Communicated by Professor Sir J. J. Thomson. Read 11 November 1912. In: *X-ray and Neutron Diffraction*. Elsevier; 1966. p. 19–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-011999-1.50015-8>

20. Кремний. *Физическая энциклопедия*. Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия; 1990. 704 с.

21. Vompe T. N., D'yakonova N., Milyaev I., Prutskov M. Kinetics of σ -phase formation in a strain aging hard magnetic Fe-33% Cr-12% Co-2% Cu alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012;(1): 55–57. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036029512010168>

22. Генералова К. Н., Ряпосов И. В., Шацов А. А. Порошковые сплавы системы Fe-Cr-Co, термооб-

работанные в области «ребра». *Письма о материалах*. 2017;7(2): 133–136. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-2-133-136>

23. Медь. *Физическая энциклопедия*. М.: Советская энциклопедия; 1992. 672.

24. International Centre for Diffraction Data (ICDD). Режим доступа: www.icdd.com

25. Козвонин В. А., Шацов А. А., Ряпосов И. В. Поликомпонентные концентрационнонеоднородные сплавы системы Fe-Cr-Co-Si-V повышенной плотности. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение материаловедение*. 2016;18(4): 188–202. DOI: <https://doi.org/10.15595/2224-9877/2016.4.14>

Информация об авторах

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

Антошина Ирина Александровна, к. ф.-м. н., доцент отделения лазерных и плазменных технологий, Обнинский институт атомной энергетики — филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Обнинск, Калужская обл., Российская Федерация; e-mail: antoshina_irina@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9143-2404>.

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

Исаев Евгений Игоревич, к. ф.-м. н., доцент отделения лазерных и плазменных технологий, Обнинский институт атомной энергетики — филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Обнинск, Калужская обл., Российская Федерация; e-mail: e.isaev87@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1777-5342>.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2530>

Поступила в редакцию 30.01.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 537.226

Синтез и гидратационные свойства суперабсорбента «Твердая вода»

© 2020 А. В. Зенищева[✉], В. Н. Семенов, В. А. Кузнецов, П. О. Кущев

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

Аннотация

Глобальное потепление повлекло за собой ряд вопросов для сельского хозяйства. Наиболее остро встала проблема влагоудержания в почве. Существующие методы орошения дорогостоящи и малоэффективны. Для решения данной проблемы проведен синтез редкосшитого гидрофильного полимерного материала со свойствами суперабсорбента с использованием пектина.

Рассмотрена схема строения и влагопоглощения полимерного материала «Твердая вода». Методом ИК-спектроскопии определены гидратационные свойства исходного суперабсорбента после его контакта с пектинами. В ходе исследований выявлено, что возможность адсорбировать воду обеспечивается наличием в структуре коротких по размеру остатков акриламида, фрагментов с остатками карбоксильных групп и полисахаридных звеньев. Суперабсорбент с пектином в качестве биодegradирующего компонента способен даже при длительном высушивании удерживать часть гидратационной воды. Показано влияние pH среды на водопоглощающие способности и набухание суперабсорбентов «Твердая вода». Проведение исследования в дистиллированной воде, а также щелочной и кислых средах дает возможность применять полученный суперабсорбент в разных типах почв. Этот полимер характеризуется наивысшими показателями по величине степени набухания в щелочной среде, что обусловлено электростатическим отталкиванием диссоциированных карбоксильных групп, образующихся в результате гидролиза акриламида. Это делает его пригодным для использования в выщелоченных почвах, например, в выщелоченном черноземе Воронежской области.

Результаты ИК-спектроскопии показали наличие функциональных групп суперабсорбента, участвующих в образовании супрамолекулярных структур с вхождением в них связанных молекул воды без образования дополнительных ковалентных координационных связей. Все это позволяет характеризовать реакции как процессы с элементами самоорганизации системы.

Ключевые слова: суперабсорбент, гидратационные свойства, влагопоглощение, пектин, ИК-спектры.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке фонда содействия инновациям «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (договор о предоставлении гранта No. 2598ГС/41289).

Для цитирования: Зенищева А. В., Семенов В. Н., Кузнецов В. А. Кущев П. О. Синтез и гидратационные свойства суперабсорбента «Твердая вода». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 66–74. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2530>

1. Введение

Резкие климатические изменения последних лет привели к глобальному потеплению, что повлекло за собой расширение зон засушливых районов и возрастание риска земледелия в этих зонах. Поэтому одной из важнейших задач современного сельского хозяйства является поддержание необходимого уровня влажности и пло-

дородия почв для получения высоких урожаев. Для решения этих проблем традиционно применяют орошение и внесение в почву минеральных удобрений, микроэлементов и микроорганизмов. Однако применяемые методы гидроме-лиорации в районах, имеющих недостаточные запасы пресной воды, являются сложными, дорогостоящими и низкоэффективными. Внесение больших количеств минеральных удобрений

✉ Зенищева Анна Витальевна, e-mail: anvitz@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

приводит к необратимым изменениям pH почвы, риску ее засоления и потере ее плодородности, загрязнению грунтовых вод производными азотной и фосфорных кислот, негативно сказывающихся на состоянии растительных организмов, потребляющих такую воду [1].

Перспективным способом решения указанных проблем является использование новых композитных органических гидрофильных полимерных материалов, способных к многократному поглощению, а затем к медленному выделению в почву поглощенной воды без изменения их свойств [2]. Такие полимеры можно использовать в качестве резервуаров воды для поддержания требуемого уровня влажности и различных добавок в широком интервале температур на протяжении нескольких лет.

Ранее был осуществлен синтез редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента с добавлением в его структуру биodeградируемых фрагментов, которые при использовании в почве разлагаются, увеличивая при этом влагоемкость и насыщая почву необходимым для нормальной вегетации растений азотом [3]. В качестве одного из таких фрагментов выступал пектин.

Целью данной работы являлась разработка синтеза полимерных биоразлагаемых композитов со свойствами суперабсорбента и изучение гидратационных свойств исходного материала «Твердая вода».

2. Экспериментальная часть

Первым этапом синтеза являлась подготовка раствора биodeградирующего компонента в стеклянном реакторе при 40 °C и окислительно-восстановительной иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ для иницирования радикальной полимеризации. Данную смесь выдерживали в течение 30 минут при интенсивном перемешивании, а затем в реактор вводили раствор акриламида и сшивающего агента. Второй этап синтеза проходил при перемешивании в течение 5 часов при температуре 40 °C.

Полученные редкосшитые суперабсорбенты с различным содержанием биodeградирующих компонентов и специфических добавок высушивали в токе теплого воздуха, а излишки влаги удаляли с помощью ацетона или изопропилового спирта. Высушенный полимерный материал измельчали и использовали для испытаний [3].

Определение влагопоглощения полимером воды проводили по следующей методике. Взвешивали одинаковые навески (0.2 г) супераб-

сорбента и помещали в мешочки из органзы. Эта ткань пропускает воду, но практически не поглощает ее. Каждый мешочек с навеской полимера вносили в отдельный стакан с 500 мл воды. Затем стакан герметично закрывали и через 24 часа мешочки с образцами извлекали из стаканов. Объем оставшейся воды измеряли при помощи мерного цилиндра и по разнице между исходным и оставшимся объемом воды находили объем воды, который поглощал образец. Затем проводили расчет с учетом адсорбции воды 1 кг полимера.

ИК-спектроскопическое исследование порошкообразных образцов, закрепленных держателем на чувствительной поверхности призмы, проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем Bruker Vertex 70 на одноходовой приставке НПВО «Platina».

3. Результаты и обсуждение

Специфической особенностью структура суперабсорбента «Твердая вода» обязана как подбором для синтеза соответствующих мономеров, так и разработке условий самого синтеза. На рис. 1 представлена одна из возможных схем строения суперабсорбента, из которой следует,

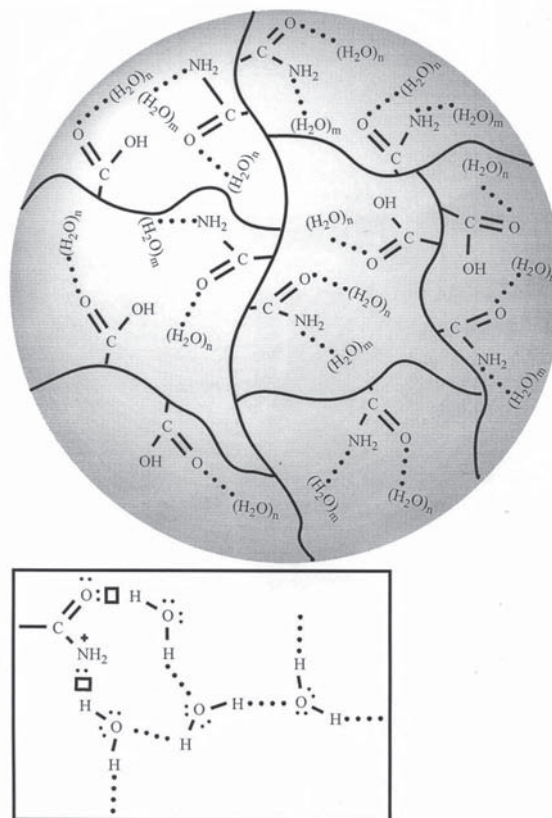


Рис. 1. Схема полимера

что возможность адсорбировать воду обеспечивается наличием в структуре коротких по размеру остатков акриламида, фрагментов с остатками карбоксильных групп и полисахаридных звеньев. Необходимым условием значительных количеств поглощаемой сорбентом воды является механическая устойчивость полиэлектролитных цепей в процессах ассоциации и реассоциации молекул растворителя.

В этом плане можно говорить об общих свойствах полиэлектролитных цепей суперабсорбента и межклеточных мембран, которые способны обеспечивать фактически беспрепятственный транспорт молекул воды (рис. 2,).

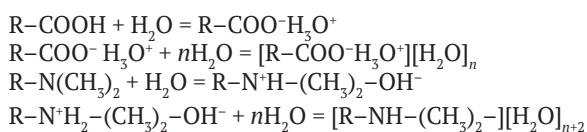


Рис. 2. Общая схема водопоглощения сорбентами

Целостность исключительно тонких структур поддерживается в полиэлектролитных цепях в «Твердой воде», как и для биомембран, за счет полярных взаимодействий и дисперсионных связей. Не существует никаких данных, которые свидетельствовали бы о наличии ковалентных и координационных связей между последовательно расположенными молекулами липидов, между прилегающими друг к другу липидными и белковыми молекулами в мембранах. Аналогичный эффект проявляется и при взаимодействии полиэлектролитных цепей полимера «Твердая вода» с амидными и -COOH-группировками соседних цепей. Отличием в рассматриваемом случае является то, что основу межклеточных мембран составляют фосфолипиды, а цепей «Твердой воды» – полисахаридные остатки [4].

Следует подчеркнуть, что полисахаридные цепочки в «Твердой воде» и биомембраны спо-

собны к самосборке, что соответствует минимуму свободной энергии в системах [6, 7]. Определенная роль в процессах самосборки и в самоорганизации супрамолекулярных структур в суперабсорбенте принадлежит пектинам.

Известно, что к пектиновым веществам относятся полиурониды, содержащиеся в растворимой или нерастворимой формах во всех наземных растениях и во многих водорослях. Нерастворимые в воде (при $t = 5-15^\circ C$) пектиновые компоненты растений называют протопектином. Фактически пектиновые вещества являются смесью, из которой путем выпаривания воды и последующего растворения высушенного порошка в 70°-ном этиловом спирте удалось [8, 9] отделить растворимую часть (25–30 %) от нерастворимой. Компонент, перешедший в раствор, относят к полисахаридам (арабанам) (которые при нагревании в разбавленных кислотах гидролизуются до 1-арабинозы). Пектиновые вещества, не растворяющиеся в 70°-ном спирте, носят название собственно пектина. Основным моносахаридом, входящим в состав пектина, является D-галактурановая кислота (рис. 4).

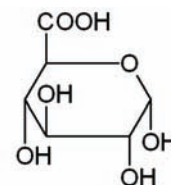


Рис. 4. D-галактурановая кислота

Фактически пектин – это частично этерифицированная, то есть содержащая [-O-CH₃]-группы, полигалактурановая кислота. Подобно целлюлозе, как считают авторы в [8, 9], пектин имеет цепное строение (рис. 5).

Однако такое распространенное мнение можно считать несколько упрощенным. В ряде случаев цепи пектина могут быть разветвлены (рис. 6).

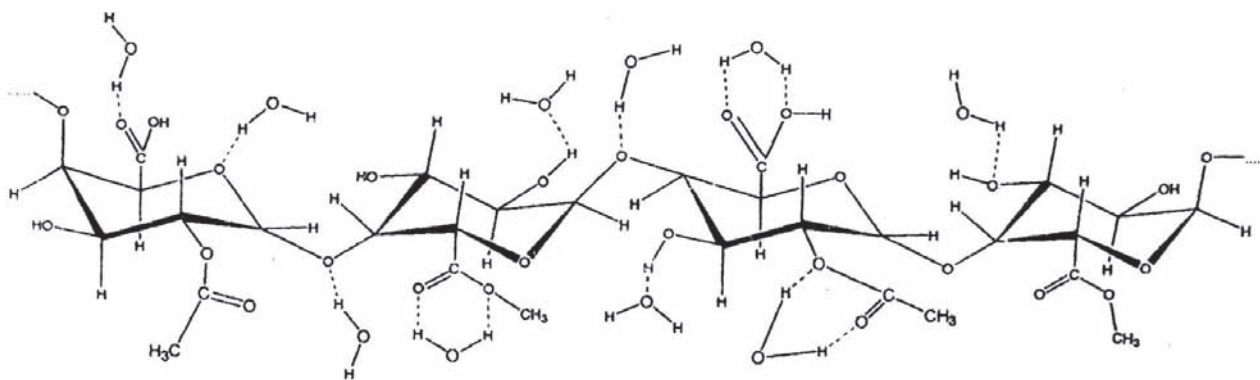


Рис. 3. Схема взаимодействия воды и пектина [5]

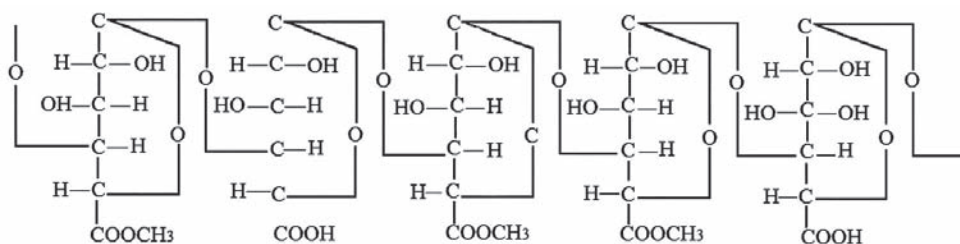


Рис. 5. Структура пектина

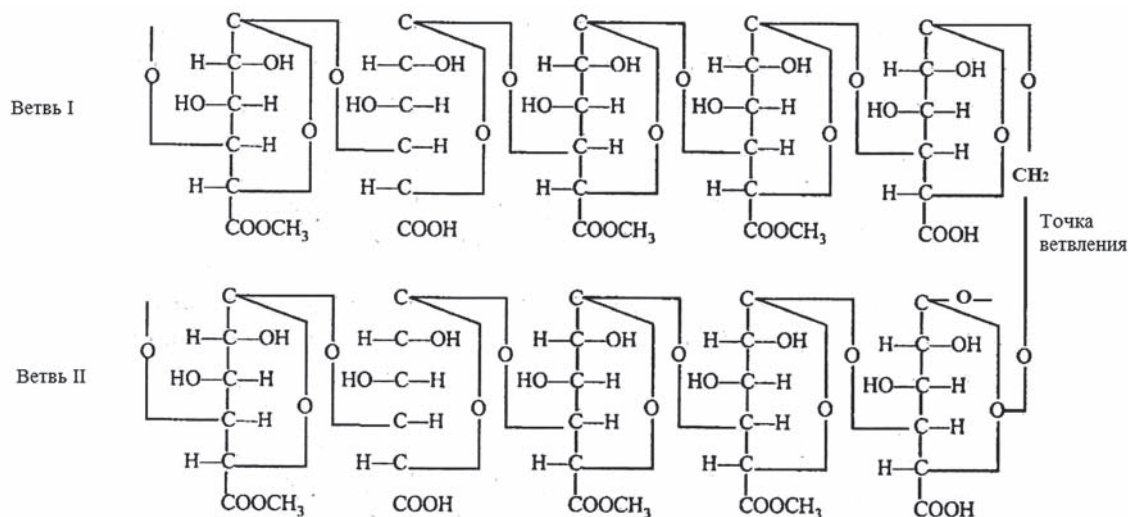


Рис. 6. Разветвленные цепи пектина

Остов такой разветвленной молекулы имеет в точке ветвления гликозидную связь $\alpha(1\rightarrow5)$ -типа, а в ветвях – $\alpha(1\rightarrow4)$ -типа.

Для подтверждения предлагаемой на рис. 1 схемы были получены ИК-спектры исходного суперабсорбента пектина и суперабсорбента после дополнительного взаимодействия с полисахаридом (рис. 7–9). Полученные результаты представлены в табл. 1. Можно считать доказанным, что в полимере «Твердая вода» существенную роль в образовании короткоцепных фрагментов играют амиды. Причем подобный эффект для исходного полимера с пектином подтверждается наличием в ИК-спектрах не только полос поглощения Амид I ($3322, 3260, 3185 \text{ см}^{-1}$), но и максимумов, характерных (C-N и $\sigma_s \text{ NH}_2$ в амидах) Амид II ($1641, 1610, 1464 \text{ см}^{-1}$), а также Амид III ($750, 669, 550 \text{ см}^{-1}$) [7, 10–12].

В ИК-спектрах суперабсорбента после взаимодействия с пектином проявляются пики, характерные 6-членным пиранозным циклам D-галактуроновой кислоты (1117 см^{-1}) [7, 10–12].

В ИК-спектре полимерного материала присутствуют полосы поглощения при 1653 и 1609 см^{-1} , соответствующие валентным колеба-

ниям C=O -группы (амид I) и составных частот деформационных колебаний и C-N NH -группы (амид II) амидных фрагментов [13]. Широкие полосы поглощения при $3184\text{--}3332 \text{ см}^{-1}$ показывают наличие OH и NH_2 -групп биodeградируемого компонента [11, 14–16]. С другой стороны, суперабсорбент (СА) может быть охарактеризован как полимер, проявляющий в нейтральной области pH биполярную функцию [15–17], в этом случае полимерная сетка образца «Твердой воды», сформированная из полисахаридных звеньев, а также остатков акриламида, будет содержать карбоксильные группы, образующие с водой гидратные структуры ($\nu 3206 \text{ см}^{-1}$, $\delta 1653 \text{ см}^{-1}$ – валентные и деформационные колебания OH групп соответственно) [15–16]. Кроме этого, короткоцепочечные фрагменты полимера «Твердая вода» содержат остатки COOH -групп, не ассоциированных друг с другом или функционирующих как димеры ($1735, 1309, 1240 \text{ см}^{-1}$) соответственно [10, 12].

Для суперабсорбента «Твердая вода» можно сделать достоверные предположения о влиянии pH среды на водопоглощающие способности и набухание полимеров. Полимерную сетку образцов «Твердой воды» образуют полисахарид-

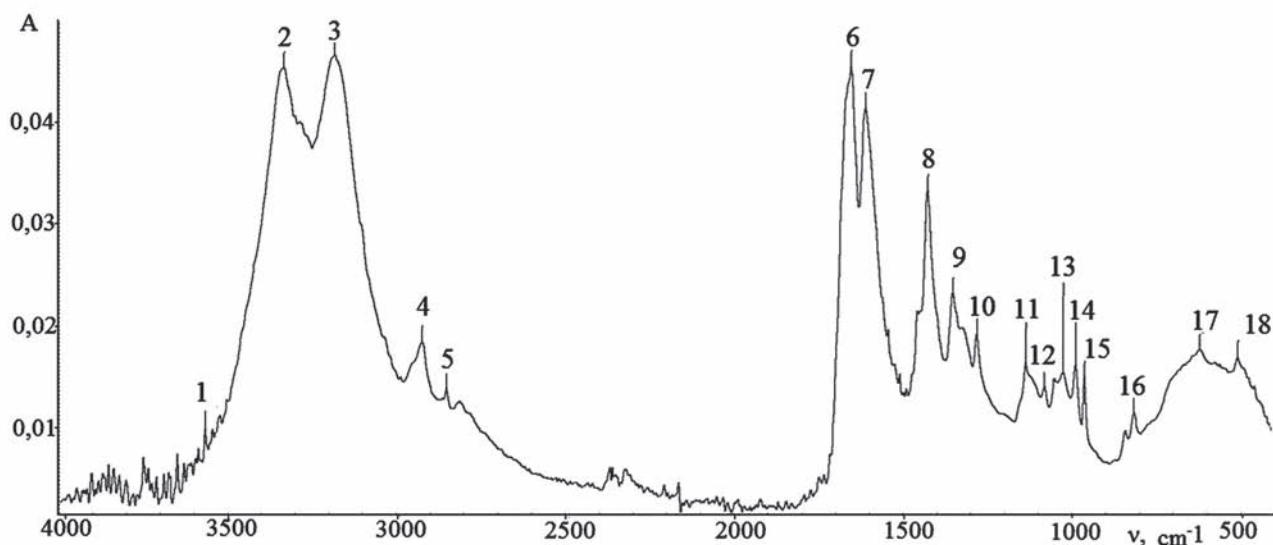


Рис. 7. ИК-спектры исходного суперабсорбента (крахмал+акриламид+2% сшивающего агента) (1 – 3566; 2 – 3332; 3 – 3184; 4 – 2924; 5 – 2852; 6 – 1653; 7 – 1609; 8 – 1426; 9 – 1351; 10 – 1280; 11 – 1135; 12 – 1080; 13 – 1025; 14 – 988; 15 – 961; 16 – 815; 17 – 621; 18 – 508 cm^{-1})

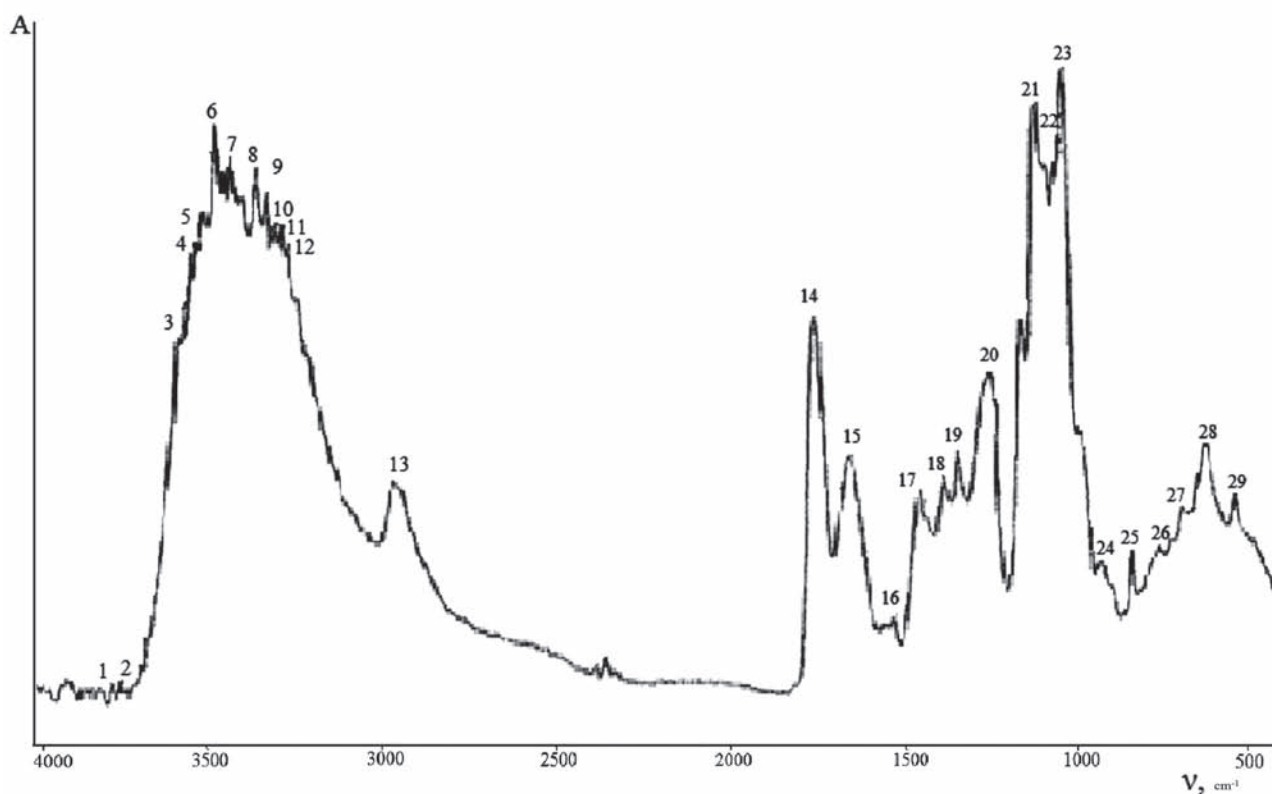


Рис. 8. ИК-спектр спиртоосажденного свекловичного пектина [5] (1 – 3756; 2 – 3736; 3 – 3663; 4 – 3524; 5 – 3492; 6 – 3452; 7 – 3411; 8 – 3399; 9 – 3307; 10 – 3268; 11 – 3263; 12 – 3253; 13 – 2948; 14 – 1739; 15 – 1640; 16 – 1618; 17 – 1441; 18 – 1370; 19 – 1329; 20 – 1236; 21 – 1148; 22 – 1102; 23 – 1049; 24 – 1023; 25 – 918; 26 – 831; 27 – 751; 28 – 684; 29 – 620; 30 – 666 cm^{-1})

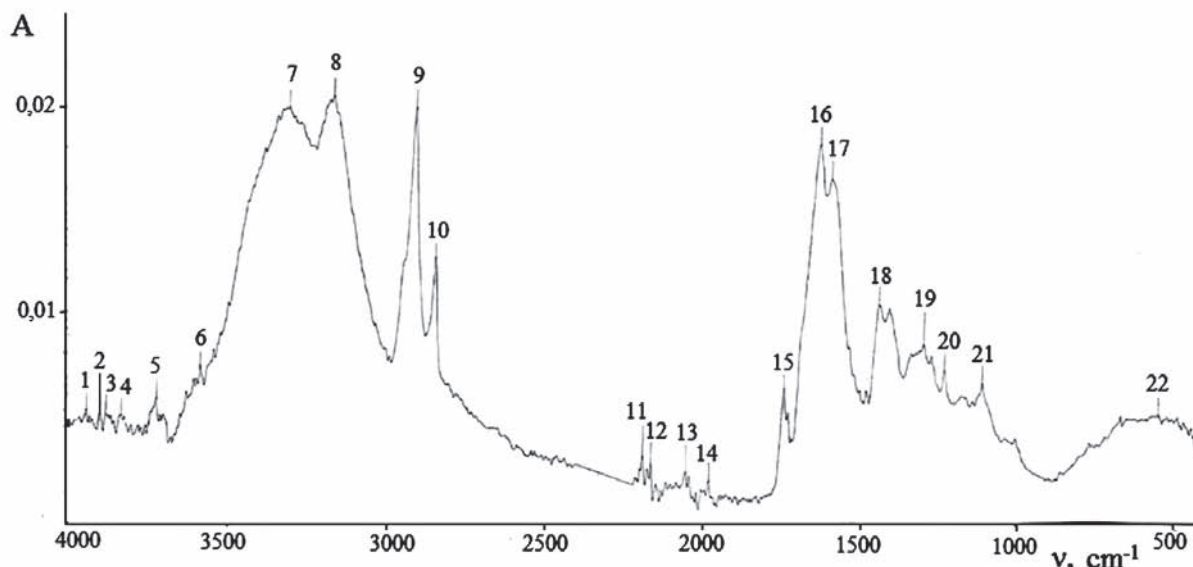


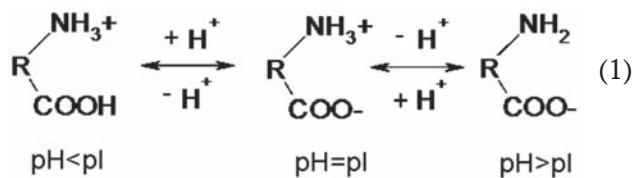
Рис. 9. ИК-спектры суперабсорбента «Твердая вода» (пектин + акриламид + 2 % сшивающего агента), выдержанного при 50°C в течении 72 часов (1 – 3943; 2 – 3900; 3 – 3881; 4 – 3833; 5 – 3725; 6 – 3587; 7 – 3322; 8 – 3184; 9 – 2924; 10 – 2853; 11 – 2189; 12 – 2162; 13 – 2052; 14 – 1979; 15 – 1744; 16 – 1648; 17 – 1610; 18 – 1454; 19 – 1307; 20 – 1240; 21 – 1117; 22 – 550 см⁻¹)

Табл. 1. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента и пектина

Исходный полимер	ν, см ⁻¹		Отнесение полос поглощения
	Пектин	Исходный полимер + пектин	
–	–	3587	ν _s NH ₂ свободная в амидах; ν _s OH ₂ …H ₂ O ν _s OH ₂ …H ₂ O
–	3450	–	
–	3403	–	
3362	3346	–	ν _s NH ₂ связанная в первичных амидах; ν _s OH ₂ …O=C ассоц. в первичных амидах (Амид I), ν _s OH ₂ …O=C ассоц. с COOH-группами
–	3318	3322	
3285	3261	3260	
3180	3185	3185	
2928	2941	2928	ν _{as} CH ₂ ; ν _s CH ₂ ;
2852	–	2853	
2322	2340	–	–ОН в COOH (связаная)
–	–	2189	
–	1735	1735	ν C=O в COOH
1641	–	1648	ν C-N и σ _s NH в амидах (Амид II); ν _{as} H ₂ O
1605	1617	1610	
–	1518	1464	
1406	1419	1406	Амид III; σ-ОН пиранозных колец;
1380	1371	–	
–	1330	1309	Веерные CH ₂ ; –COOH в димерах;
1277	1238	1240	Маятниковые σ _s CH, имеющие в конце –COOH;
–	1146	1152	
1106	1102	1117	ν _s OH ₂ в 6-членных циклах
–	1023	–	
962	962	979	
–	930	–	(CH ₂) _n – маятниковые
–	831	815	
–	–	750	Амид III; σ _s CH в циклах
–	687	669	
–	617	–	
–	536	550	

ридные звенья и остатки акриламида, обуславливающие наличие амидных и карбоксильных групп (рис. 3). Влияние OH-групп полисахаридных групп на формирование гидратных структур позволяет рассматривать влагопоглощение как процесс разупорядочивания (разрушения) ассоциатов «вода-вода» во всех областях концентраций.

Однако при максимальном влагопоглощении структуру воды необходимо считать однородной, т. е. молекулы воды находятся в едином каркасе с частично заполненными пустотами [12, 16]. Присутствие карбоксильных и аминогрупп позволяет рассматривать суперабсорбенты как амфолиты [15–16], способные существовать в катионной (кислая среда), в биполярной (pH = 7) и анионной формах (схема 1):



где pI – изоэлектрическая точка.

Использование суперабсорбента при удерживании воды для различного типа почв требует знания их набухаемости в зависимости от pH среды. Поэтому была установлена предельная способность набухания образцов различных суперабсорбентов, которую исследовали в дистиллированной воды (pH = 6.8±0.2), а также щелочной и кислых средах. Такой выбор условия обусловлен тем, что почвы, в которых могут использоваться эти сорбенты, также характеризуются широким значением величин pH. Результаты исследования представлены в табл. 2.

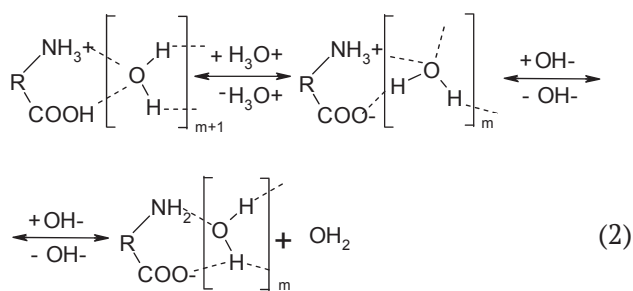
Таблица 2. Степень набухания образца суперабсорбента

Суперабсорбент	Степень набухания, ω, %		
	Дистиллированная вода	0.1 М HCl	0.1 М NaOH
Твердая вода, тип I	98.90	97.10	112.86

Как видно из приведенных данных, все исследуемые образцы имеют практически одинаковые показатели степени набухания (ω). Однако в кислой и щелочной средах значение ω для сорбента «Твердая вода» несколько меньше по сравнению с величиной, полученной в дистиллированной водой. В этом случае воздействие на

структуру воды оказывают влияние на неэлектролиты (гидроксильные группы полисахаридных звеньев) и электролиты (–COO⁻, Na⁺, –NH₃⁺, Cl⁻) [17, 18]. Среди полученных нами образцов сорбентов «Твердая вода» наилучшие показатели по набуханию показал образец «Твердой воды», при синтезе которого использован гидрофильный сшивающий агент N,N-метилен-бис-акриламид. Этот образец характеризуется наивысшими показателями по величине ω в щелочной среде, что обусловлено электростатическим отталкиванием диссоциированных карбоксильных групп, образующихся в результате гидролиза акриламида. Это делает его пригодным для использования в выщелоченных почвах, например, черноземе Воронежской области.

Переход из одной ионной формы в другую происходит с участием молекул воды и сопровождается образованием первого гидратного слоя (ближняя гидратация) [18] (схема 2):



Дальнейшее поглощение воды сорбентом (дальняя гидратация) происходит за счет образования H-связей между молекулами растворителя.

Один из возможных вариантов формирования полимерного каркаса суперабсорбента «Твердая вода» может быть связан с образованием мешковидных макромолекул сложного полисахарид-акриламида (AA). Обозначив ветвь I на рис. 10 символом «X», а ветвь II- символом «Y», схематично формирование «полисахарид (пектин)-акриламид» можно представить следующим образом:

Предлагаемая схема в определенной степени объясняет способность суперабсорбента к гидратации и поглощению им значительных по массе количеств воды [19].

Подтверждением этого служат ИК-спектры исходного суперабсорбента (пектин + акриламид + 2 % сшивающего агента), представленные на рис. 9. Указанный образец высушивался в течение 72 часов при температуре 50 °С. В ИК-спектре после такой длительной термообработки присутствуют полосы поглощения 3587;

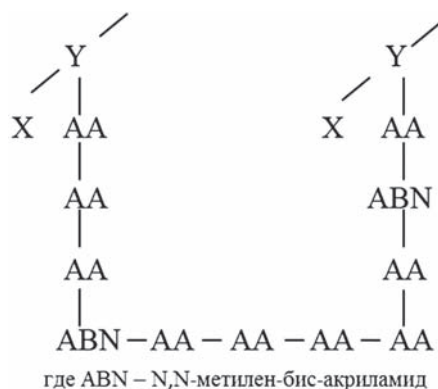


Рис. 10. Схематичное формирование «полисахарид (пектин)-акриламид»

3322; 3184 cm^{-1} , которые характерны валентным колебаниям OH-групп в гидратных структурах $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ (с ослабленными водородными связями); $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HN}$ (с акриламидными фрагментами) и $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOOC}$ (с D-полигалактуроновой кислотой) соответственно [20, 21]. Максимум 1744 cm^{-1} свидетельствует о колебаниях C=O в недиссоциированных —COOH-группах [11, 15, 16, 21, 22], что говорит о неполной депротонизации карбоксильных групп в пектине.

Таким образом, суперабсорбент с пектином в качестве бидеградирующего компонента способен даже при длительном высушивании удерживать часть гидратационной воды.

4. Выводы

1. Синтезированы образцы суперабсорбента «Твердая вода» на базе акриламида и N,N-метилден-бис-акриламида, с добавлением пектина. Рассмотрен один из вариантов образования макропор в суперабсорбентах, объясняющий максимальное поглощение воды.

2. Изучено влияние содержания и природы сшивающего агента на набухаемость продукта. Показано, что синтезированный полимерный материал способен обратимо поглощать воду в количестве до 500 мл в расчете на один грамм продукта; набухаемость уменьшается с ростом степени сшивки. Суперабсорбент с пектином в качестве биодegradирующего компонента способен даже при длительном высушивании удерживать часть гидратационной воды.

3. Можно сделать достоверные предположения о влиянии pH среды на водопоглощающие способности и набухание суперабсорбентов «Твердая вода». Показатели степени набухания (ω) практически одинаковые, однако, в кислой среде значение ω для сорбента несколько меньше по сравнению с величиной, полученной в

дистиллированной водой. Также этот полимер характеризуется наивысшими показателями по величине ω в щелочной среде, что обусловлено электростатическим отталкиванием диссоциированных карбоксильных групп, образующихся в результате гидролиза акриламида. Это делает его пригодным для использования в выщелоченных почвах, например, черноземе Воронежской области.

4. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие функциональных групп суперабсорбента, участвующих в образовании супрамолекулярных структур с вхождением в них связанных молекул воды. Все это в конечном счете приводит к элементам самоорганизации системы.

Благодарности

Результаты ИК-спектроскопического исследования получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Sharma J., Sukriti, Kaith B. S., Bhatti M. S. Fabrication of biodegradable superabsorbent using RSM design for controlled release of KNO_3 . *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;26(2): 518–531. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0959-8>
2. Rojas-Oviedo I., Rodríguez-Hernández S., Cárdenas J., Rivas-Ojeda J. C., Gaviño R. Synthesis, characterization and in vitro application of pH/temperature sensitive superabsorbent hydrogel of phosphated co-polymer of methacrylic acid and methyl methacrylate ester. *Journal of Porous Materials*. 2016;23(6): 1495–1505. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0210-3>
3. Кузнецов В. А., Селеменев В. Ф., Семенов В. Н., Бакалова М. В. Способ получения гидрофильного сшитого полимера со свойствами суперабсорбента. *Патент № 2574722 РФ*. Опубл. 10.02.2016. Бюл. № 4.
4. Геннис Р. *Биомембраны: Молекулярная структура и функции*. Пер. с англ. М.: Мир; 1997. 624 с.
5. Лукин А. Л., Котов В. В., Мязин Н. Г. *Свекловичные пектины: от поля до конечного продукта*. Монография под ред. В. В. Котова. Воронеж: Изд-во «Истоки»; 2005. 176 с.
6. Штыков С. Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. В кн.: *Люминесцентный анализ*. Т. 19. М.: Наука; 2015. с. 121–154.

7. Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Славинская Г. В., Дроздова Н. В. *Пигменты пищевых производств (Меланоидины)*. М.: Дели Принт; 2008. 246 с.
8. Силин П.М. *Технология сахара*. М.: Пищевая промышленность; 1967. 625 с.
9. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*. М.: Мир; 1967. 541 с.
10. Пиментел Д., Мак-Клеллан. Водородная связь. М.: Мир; 1964. 462 с.
11. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б., *Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. М.: Высшая школа; 1971. 264 с.
12. Углянская В. А., Чикин Г. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. *Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов*. Воронеж: ВГУ; 1989. 207 с.
13. Штокхаузен Д., Хартан Х.-Г., Брем Г., Ионас Г., Месснер Б., Пфлюгер К. Абсорбирующие жидкость полимеры и способ их получения. *Патент № 2193045 РФ*. Оpubл. 1996; МКП C08F 220/06, A61L 15/60.
14. Кузнецов В. А., Быковский Д. В., Сорокин А. В., Лавлинская М. С. Влияние строения бокового азольного заместителя на экстракционные способности сополимеров на основе N-виниламидов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(5): 804–811. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/442>
15. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: ИЛ; 1963. 592 с.
16. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир; 1975. 269 с.
17. Жданкович Е. Л., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Ерофеева Л. Г., Владимиров В. А., Владимиров Д. В. Тройной сополимер акриловой кислоты, аммонийной соли акриловой кислоты и стирола в качестве суперабсорбента. *Патент № 2128191 РФ*. Оpubл. 1996; МКП C08F 220/06.
18. Herth G., Dannehl M., Steiner N. Water-soluble or water-swallowable polymers, particularly water-soluble or water-swallowable copolymers made of acrylamide and at least one ionic comonomer having a low residual monomer concentration. *Patent No 7973095 US*. 2006; МКП C08F 2/48; C08F 2/04; C08F 2/16; C08F 220/56
19. Кузнецов В. А., Лавлинская М. С., Останкова И. В., Селеменев В. Ф., Семенов В. Н., Лукин А. Л. Влагопоглощающая способность редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(3); 484–489. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/404>
20. Славинская Г. В., Селеменев В. Ф. *Фульвокислоты природных вод*. Воронеж: ВГУ; 2001. 165 с.
21. Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Славинская Г. В., Дроздова Н. В. *Пигменты пищевых производств (меланоидины)*. М.: Да Ли принт; 2008. 246 с.
22. Selemenev V. F. Chekin G. A., Khokhlov V. Yu. Interionic and intermolecular interactions in ion-exchange and sorption systems involving physiologically active substances. In: *Ion-exchange*. New York: Marsel Dekker; 2000(1). p. 851 – 925. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203908341.ch10>

Информация об авторах

Зенищева Анна Витальевна, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anvitz@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4227-3261>.

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Кузнецов Вячеслав Алексеевич, д. х. н., профессор, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0072-2025>.

Куцев Петр Олегович, к. х. н., преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: peter.kushev@gmail.com

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

Поступила в редакцию 24.01.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК546.865-31 + 543.573 + 544.015.4

Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$

© 2020 Л. Ю. Коваленко[✉], В. А. Бурмистров, Д. А. Захарьевич

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

Аннотация

В соединениях, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m) общей формулы $A_2B_2X_6X'$, на месте катионов А могут находиться двух- или трёхзарядные ионы, на месте В – четырёх- или пятизарядные ионы. В большом количестве работ рассматриваются вопросы формирования таких структур в зависимости от природы и размеров катионов А и В, мало внимания уделяется определению температурных интервалов их устойчивости. Поэтому целью данной работы являлось исследование термолиза твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в интервале температур 25–700 °С, определение влияния природы катиона В (Sb, V) на устойчивость структуры типа пирохлора при нагревании.

Твердые растворы замещения были получены методом соосаждения. В качестве объектов исследования выбраны образцы $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, содержащие по данным элементного анализа 0; 5 ($x = 0.10$); 15 ($x = 0.30$); 20 ($x = 0.40$); 24 ($x = 0.48$) ат.% ванадия. С помощью метода ИК-спектроскопии анализировали изменение протонгидратной подрешетки в образцах, содержащих различное количество V^{+5} . Рентгенофазовый и термогравиметрический анализ образцов позволил смоделировать процесс термолиза и определить состав фаз на каждой стадии.

Показано, что при температурах 25–400 °С происходит удаление протонсодержащих группировок из гексагональных каналов структуры типа пирохлора. Увеличение количества ионов V^{+5} в твердых растворах изменяет энергию связи протонов с ионами кислорода $[VO_3]^-$ -октаэдра, что приводит к смещению границ стадий: ионы оксония и молекулы воды удаляются при более высоких температурах, а гидроксид-ионы при более низких температурах. Повышение температуры выше 500 °С приводит к разрушению структуры по причине удаления кислорода из $[VO_3]^-$ -октаэдров. Предложена модель заполнения атомами кристаллографических позиций структуры типа пирохлора для фаз, которые образуются при термолизе $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ при температурах 25–400 °С.

Установлены структурные формулы твердых растворов - $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH) \cdot nH_2O$, где $0 < x \leq 0.48$, $0 < n \leq 1.1$. Показано, что на температурные интервалы стадий термолиза влияет энергия связи протонов с ионами кислорода $[VO_3]^-$ -октаэдров, где В = V, Sb, формирующих каркас структуры. При этом в рамках структуры типа пирохлора исследуемые твердые растворы устойчивы до 400 °С.

Ключевые слова: структура типа пирохлора, соединения сурьмы, полисурьмяная кислота, твёрдые растворы замещения, термический анализ, фазовые превращения.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269) и Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Для цитирования: Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А. Состав и структура фаз, образующихся при термолизе твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 75-83. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе пироклора, общей формулы $A_2B_2X_6X'$, уже более пятидесяти лет привлекают внимание учёных [1–6]. Причиной тому является элементное разнообразие - на месте катионов А могут находиться двух- или трёхзарядные ионы, на месте В – четырёх- или пятизарядные ионы, и как следствие, многообразие свойств пироклоров: магнитных [7, 8], фотокаталитических [9, 10], диэлектрических [11] и др. Большое внимание авторы уделяют изучению формирования структуры в зависимости от радиусов ионов и их расположения по кристаллографическим позициям [1, 12, 13]. Так, было показано, что такой структурный тип для соединений предпочтителен, когда соотношение радиусов А и В-катионов: $1.46 \leq r(A)/r(B) \leq 1.61$ [12, 14]. Для оксидных систем, в которых на месте X находятся атомы кислорода, наиболее важными в определении, будет ли образовываться структура пироклора, являются характеристики $[VO_3]^-$ -октаэдров [15]. При этом мало внимания уделяется изучению устойчивости соединений, кристаллизующихся в структуре типа пироклора, при нагревании. Особенности термолитза исследованы только для нескольких составов [16–20].

В данной работе в качестве модельной системы были выбраны образцы полисурьмяной кислоты (ПСК), допированные ионами ванадия, состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$. При распределении атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пироклора вакантными остаются 8b позиции, на месте катионов А расположены протоны и ионы оксония, а в качестве В выступают ионы Sb^{+5} , V^{+5} [21]. В результате этого формируется ажурный каркас дефектной структуры, состоящий из $[VO_3]^-$ -октаэдров, соединённых вершинами, и имеющий каналы с гексагональными полостями, в которых находятся протоны, ионы оксония и молекулы воды. Допирование ПСК ионами V^{+5} приводит к изменению энергии связи протонов с $[VO_3]^-$ и, как следствие, росту протонной проводимости [22].

Согласно [23–25], большое влияние на стабилизацию фазы ПСК при высоких температурах оказывают протонсодержащие группировки, находящиеся в каналах структуры. Следовательно, допирование ПСК ионами V^{+5} должно изменить устойчивость фазы при нагревании. Поэтому целью данной работы являлось исследование термолитза твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в интервале температур 25–700 °С, установления состава и структуры фаз на

каждой стадии термолитза, определение влияния природы катиона В (Sb, V) на устойчивость структуры типа пироклора при нагревании.

2. Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили методом осаждения растворов ванадата натрия и трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, в избытке дистиллированной воды по методике, описанной в [21]. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора, высушивали на воздухе и выдерживали длительное время при комнатной температуре в обычных условиях ($T = 25$ °С, $RH \approx 60$ %). Все используемые реактивы были аналитической чистоты.

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

В предыдущих работах [21, 26] было показано, что в рамках структуры типа пироклора твёрдый раствор замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ формируется при $0 < x \leq 0.48$. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны мелкодисперсные порошки, содержащие по данным элементного анализа 0; 5 ($x = 0.10$); 15 ($x = 0.30$); 20 ($x = 0.40$); 24 ($x = 0.48$) ат.% ванадия.

Спектры ИК-поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне частот от 500 до 4000 cm^{-1} . Для этого образцы смешивали с порошком KBr и растирали до мелкодисперсного состояния с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате получалась полупрозрачная таблетка.

Образцы фаз на разных стадиях термолитза получали путем длительной прокалики твёрдых растворов на воздухе при температурах 400 и 650 °С.

Структурные исследования исходных и прокалённых образцов выполнили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (фильтрованное $CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции $10 \leq 2\theta \leq 70$ град.

Термические исследования образцов провели на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F5 Jupiter в атмосфере воздуха. Фиксировали изменение массы образца и скорость её изменения при нагревании 10 °С/мин в интервале температур 24–700 °С, чувствительность весов – 100 мг. Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0.0001 г до и после нагревания.

Для количественной оценки термического разложения образцов находили величину относительного изменения массы $\Delta\mu_{\text{ТГ}}$:

$$\Delta\mu_{\text{ТГ}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_k}, \quad (1)$$

где Δm_i – изменение массы на данной стадии термического разложения, Δm_k – масса конечного продукта.

Исходя из количества удалённых продуктов на каждой стадии, был смоделирован процесс термолиза твердых растворов. Для оценки правильности выбранной модели находили величину относительного изменения массы образцов $\Delta\mu_{\text{Т}}$:

$$\Delta\mu_{\text{Т}} = \frac{\Delta M_{ri}}{\Delta M_{rk}}, \quad (2)$$

где ΔM_{ri} – изменение молекулярной массы продукта термолиза на данной стадии термического разложения, ΔM_{rk} – молекулярная масса конечного продукта разложения – смеси двух фаз $\text{Sb}_2\text{O}_{4,3(4)}$ и VSbO_4 – с учетом заданного соотношения V/Sb. Модель подбирали таким образом, чтобы расхождение между $\Delta\mu_{\text{ТГ}}$ и $\Delta\mu_{\text{Т}}$ было наименьшим.

3. Результаты и обсуждение

Изовалентное допирование ПСК, кристаллизующейся в структурном типе пироклора, должно привести к изменению структуры протонгидратной подрешетки при сохранении заряда основного каркаса [21, 22].

На ИК-спектрах ПСК и допированных форм можно выделить широкую сложную полосу поглощения в области $3700\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), которая соответствует вовлеченным в водородную связь $\nu\text{O--H}$ колебаниям гидроксид-ионов и молекул воды [24, 27, 28]. В данной области можно выделить два максимума (рис. 1): при 3400 см^{-1} , который относят к колебаниям молекул слабо связанной воды, и 3250 см^{-1} , отвечающий за колебания гидроксид-ионов и молекул воды, возмущенных поверхностным полем кристаллической решетки [29–31].

Полоса поглощения при 3250 см^{-1} с увеличением количества V^{+5} смещается в область меньших частот (рис. 1). Так, для крайнего твердого раствора ($x = 0.48$) максимум полосы имеет значение 3200 см^{-1} (рис. 1). Согласно [28, 32, 33], смещение частоты валентного колебания гидроксид-ионов в сторону низких частот (красное смещение коллективных симметричных колебаний) при возникновении водородной связи

обусловлено уменьшением силовой постоянной самой O–H-связи. Следовательно, допирование ПСК ионами V^{+5} уменьшает энергию взаимодействия протонов с анионами кислорода $[\text{VO}_3]^-$ -октаэдра и, как следствие, приводит к ослаблению водородных связей в гексагональных каналах структуры.

В области деформационных колебаний на спектрах фиксируются интенсивные полосы поглощения при $1400, 1640\text{ см}^{-1}$, которые отвечают деформационным колебаниям $\delta(\text{Sb}^{+5}\text{-OH})$ и деформационным колебаниям молекул воды соответственно (рис. 1) [24, 27]. Интенсивность полосы при 1700 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям ионов оксония, с увеличением количества V^{+5} уменьшается. Область деформационных колебаний менее чувствительна к образующимся различным по прочности водо-

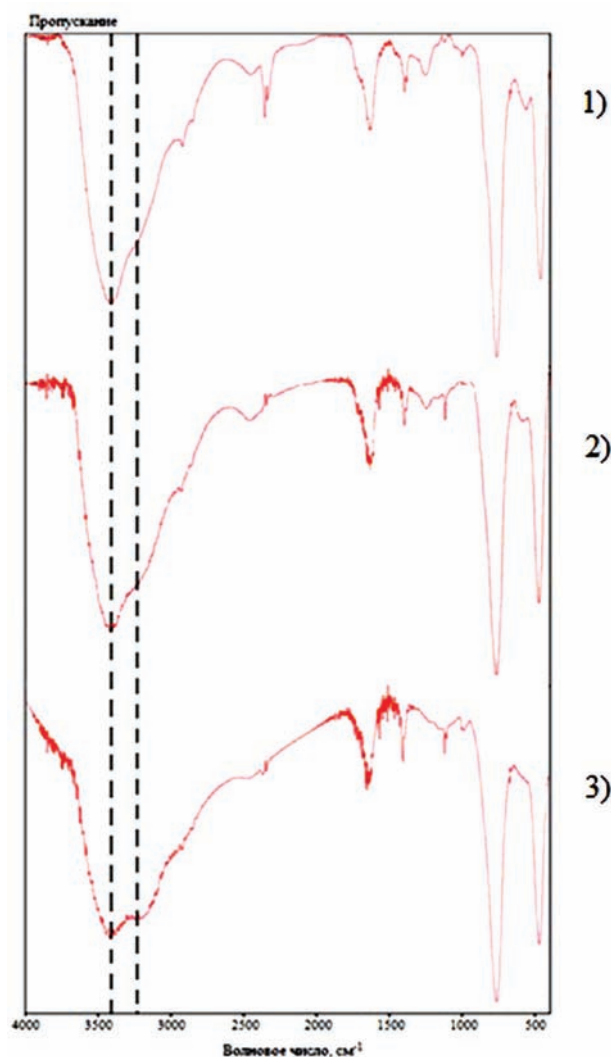


Рис. 1. ИК-спектры образцов $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых x : 0 (1); 0.10 (2); 0.48 (3)

родным связям, чем область валентных колебаний, поэтому не наблюдается смещение полос деформационных колебаний в низкочастотную область (рис. 1) [28, 34].

Полосы поглощения при 770 и 450 см^{-1} отвечают валентным колебаниям $\nu(\text{Sb}^{+5}-\text{O})$. Для допированных форм не наблюдается появление дополнительных полос поглощения, отвечающих связям $\text{V}-\text{O}$ [35]. Отсутствие дополнительных полос подтверждает схожесть области «отпечатков пальцев» связей $\text{V}-\text{O}$ и $\text{Sb}-\text{O}$ в сложных оксидах.

По данным термогравиметрии образца $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, на кривой ДТГ можно выделить широкие максимумы при температурах 140 (I и II стадии), 280 (III стадия) и 560 (V стадия) $^{\circ}\text{C}$ (рис. 2). Согласно литературным данным [24], в области 100 $^{\circ}\text{C}$ при термолитзе гидратированных оксидов и кислот должны удаляться молекулы адсорбированной воды (I стадия), а при более высоких температурах (100–200 $^{\circ}\text{C}$) – молекулы воды, находящиеся вблизи кристаллической решётки (II стадия). Считали, что первый широкий максимум отражает наложение I и II стадий (рис. 2). С увеличением количества V^{+5} в твердом растворе максимум на кривой ДТГ при 400 $^{\circ}\text{C}$ смещается в область меньших температур, его интенсивность уменьшается (рис. 3). Однако по данным кривой ТГ (рис. 2) в данном температурном диапазоне наблюдается потеря массы (IV стадия). Для выяснения стадийности термолитза, был проведен рентгенофазовый анализ образцов, прокалённых при температурах 400 и 650 $^{\circ}\text{C}$.

На рентгенограмме образца $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после прокаливания при 400 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4) линии становятся малоинтенсивными, однако положение рефлексов совпадает с исходной рентгенограммой.

Рефлексы с нечётными индексами погасают, что наблюдается и у недопированного образца ПСК [24], и свидетельствует о дегидратации соединений и перестройке структуры [23, 24, 34]. В интервале температур 500–600 $^{\circ}\text{C}$ происходит разложение соединений и образование двух фаз, одной из которых является $\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)}$, другой – фаза VSbO_4 , имеющая кристаллическую структуру типа рутила (пр. гр. симм. $\text{P4}_2/\text{mnm}$) [36,37].

Согласно данным полнопрофильного рентгеновского анализа [26], проведённого для твердых растворов $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 0.48$, ионы Sb^{+5} и V^{+5} статистически располагаются в 16с позициях структуры и с анионами кислорода и гидроксильными группами, занимающими 48f-позиции, образуют $[\text{VO}_3]^-$ октаэдры. Ионы оксония и молекулы воды статистически заполняют 16d позиции, находятся в гексагональных каналах. Изменение рентгеновской картины при температуре выше 500 $^{\circ}\text{C}$ обусловлено удалением протонов из 16d позиций структуры, переходом ионов Sb^{+5} и V^{+5} из октаэдрических позиций в кубические [24]. Таким образом, твердые растворы замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в рамках структуры типа пирохлора устойчивы до 400 $^{\circ}\text{C}$.

Для определения состава фаз на разных стадиях термолитза воспользовались следующими предположением [24]: при термических превращениях количество атомов сурьмы и вана-

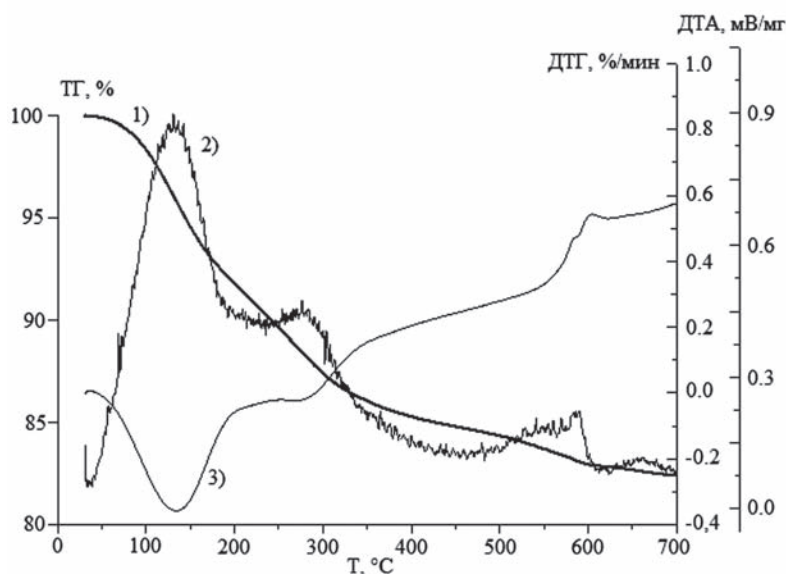


Рис. 2. Зависимости изменения массы – ТГ (1), скорости изменения массы – ДТГ (2) и изменения теплового потока – ДТА (3) образца $\text{H}_2\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от температуры

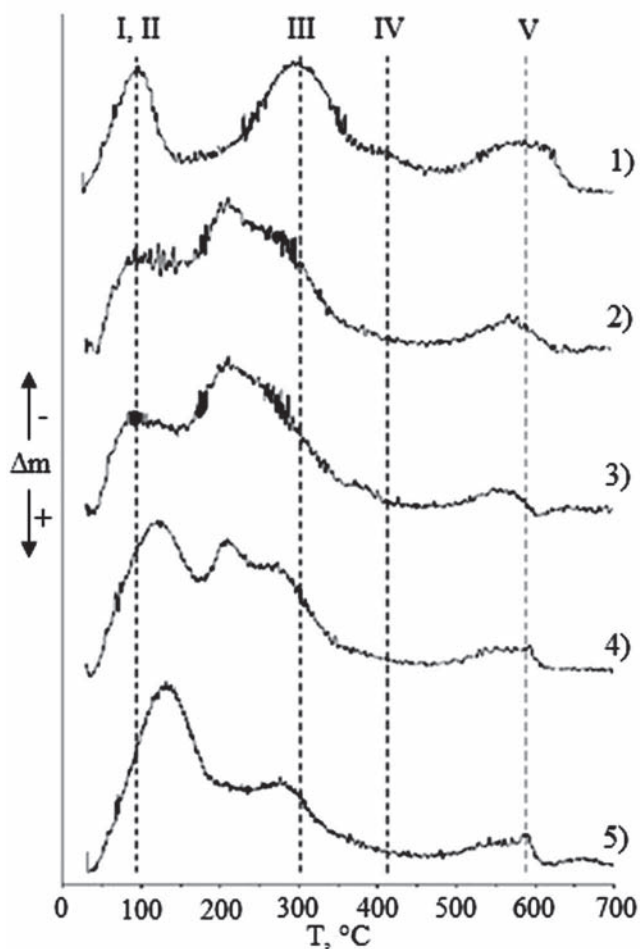


Рис. 3. Зависимости скорости изменения массы (ДТГ) от температуры образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых x : 0 (1); 0.10 (2); 0.30 (3); 0.40 (4); 0.48 (5); римскими цифрами I-V обозначены номера стадий

дия не меняется, молекулы воды и кислорода удаляются в разных температурных интервалах. Согласно данным масс-спектрометрии [24], в интервале температур 24–500 °С происходит удаление молекул воды (18 ат. масс.), а в интервале 500–700 °С – удаление молекул кислорода (32 ат. масс.). Расчеты относительного изменения массы проводили с помощью уравнений 1 и 2, результаты представлены в табл. 1.

Совпадения экспериментальных и расчетных значений потери массы (табл. 1) указывают на корректное описание стадий термолиза. Таким образом, смогли определить начальный состав твердого раствора – $(H_3O)Sb_{1.52}V_{0.48}O_5(OH) \cdot 0.4H_2O$, температуру образования и состав фаз на каждой стадии термолиза. В табл. 2 представлена модель распределения атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пирохлора для фаз, которые образуются при темпера-

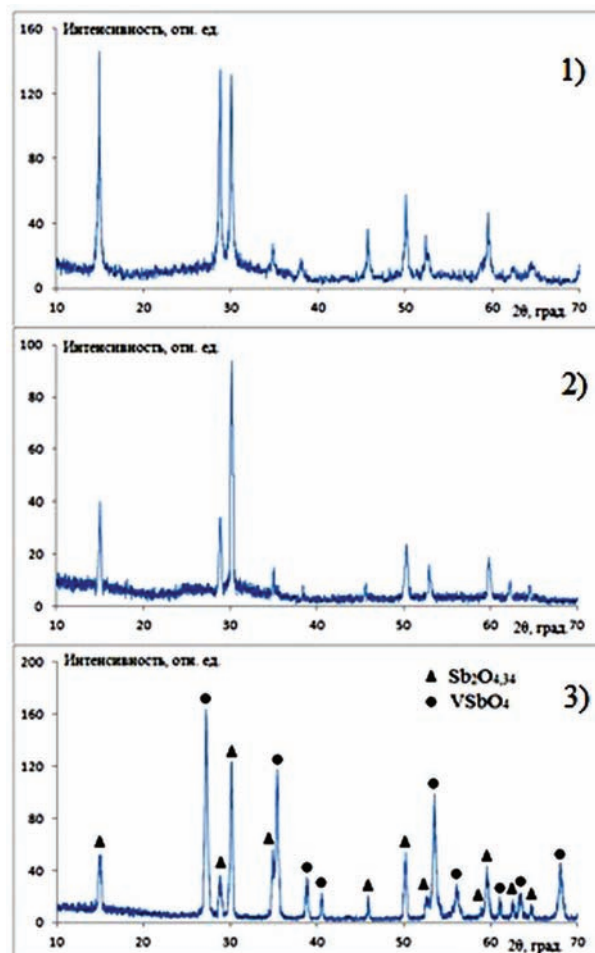


Рис. 4. Рентгенограммы $H_2Sb_{1.52}V_{0.48}O_6 \cdot nH_2O$ (1) и фаз, образующихся после прокалки при 400 °С (2) и 650 °С (3)

турах 25–400 °С. Молекулы воды, слабосвязанные со структурой, статистически расположены в 8b позициях.

На I и II стадиях термолиза происходит удаление адсорбированной воды и молекул воды из 16d-позиций. В образующейся фазе $(H)_8Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$ отрицательный заряд $[BO_3]^-$ компенсируется протонами, расположенными в 16d позициях. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению октаэдров по причине взаимодействия протонов, находящихся в 16d позициях, с частью анионов кислорода $[BO_3]^-$ -октаэдра. При этом часть ионов Sb^{+5} переходит из 16c в 16d позиции (табл. 2). В фазе, формирующейся на III стадии $(Sb^{+5})_2Sb_{12}V_4O_{40}(OH)_8$ ионы Sb^{+5} компенсируют заряд $[BO_3]^-$ -октаэдров. На IV стадии в виде молекул воды удаляются гидроксильные группы, происходит дальнейшее разрушение октаэдров и реализуются дальней-

Таблица 1. Стадии термолитза $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$, согласно предложенной модели, где $\Delta\mu_{\text{T}}$ – относительные изменения массы допированного образца; $\Delta\mu_{\text{ТТ}}$ – экспериментальные значения массы по данным ТГ, приведённые относительно конечной массы образца; температурные интервалы ΔT стадий образования фазы

Стадии	Реакция	Температурный интервал стадий ΔT , °C	$\Delta\mu_{\text{T}}$, %	$\Delta\mu_{\text{ТТ}}$, %
I–II	$(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O} = (\text{H})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH}) + 1.4\text{H}_2\text{O}$	24–190	9.11	9.37
III	$(\text{H})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH}) = \text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_{4.5}(\text{OH}) + 0.5\text{H}_2\text{O}$	200–300	3.25	3.16
IV	$\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_{4.5}(\text{OH}) = \text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5 + 0.5\text{H}_2\text{O}$	300–360	3.25	3.48
V	$\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5 = 0.52\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)} + 0.48\text{VSbO}_4 + 0.41\text{O}_2$	520–600	4.74	4.57
ИТОГО:		24–600	20.35	20.58

Таблица 2. Распределение атомов по кристаллографическим позициям структуры типа пироклора для $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1.52}\text{V}_{0.48}\text{O}_5(\text{OH})\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ и фаз, образующихся при нагревании (число формульных единиц $Z = 8$)

Стадии	Температура образования, °C	Структурная формула	16d	16c	48f	8b
–	25	$(\text{H}_3\text{O})_8\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8\cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$	$8\text{H}_3\text{O}^+$	12Sb^{+5} , 4V^{+5}	40O^{-2} 8OH^-	$3.2\text{H}_2\text{O}$
I–II	190	$(\text{H})_8\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8$	8H^+	12Sb^{+5} , 4V^{+5}	40O^{-2} 8OH^-	–
III	260	$(\text{Sb}^{+5})_2\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{OH})_8$	2Sb^{+5}	12Sb^{+5} , 4V^{+5}	40O^{-2} 8OH^-	–
IV	360	$(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$	4Sb^{+5}	12Sb^{+5} , 4V^{+5}	48O^{-2}	2O^{-2}

шие переходы ионов Sb^{+5} из 16c в 16d позиции. Фаза $(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$ стабильна благодаря ионам Sb^{+5} , расположенным в 16d позициях. При температурах выше 500 °C начинается удаление кислорода, что свидетельствует о восстановлении части ионов Sb^{+5} до Sb^{+3} и разрушении структуры.

Удаление протонсодержащих группировок на I–III стадиях характеризуется эндо-эффектами, минимумы которых на кривых изменения теплового потока (ДТА) фиксируются при 140 и 290 °C (рис. 2). При дальнейшем нагревании фиксируется небольшой максимум при 320 °C: образование фазы $(\text{Sb}^{+5})_4\text{Sb}_{12}\text{V}_4\text{O}_{48}\text{O}_2$ сопровождается выделением тепла. При 600 °C экзо-эффект связан с формированием двух новых фаз – $\text{Sb}_2\text{O}_{4.3(4)}$ и VSbO_4 .

Для твердых растворов, в которых $x < 0.48$, в процессе термолитза фиксируется такое же количество стадий (рис. 3), потеря массы составляет от 18 до 22 % относительно конечных продуктов разложения. С увеличением количества ванадия твердый раствор замещения $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_5(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержит меньшее количество воды в воздушно-сухом состоянии. Так, согласно данным термогравиметрии, $n = 0.4$ для крайнего твердого раствора замещения ($x = 0.48$), $n = 1.1$ для ПСК [24].

На кривых скорости изменения массы (ДТГ) допированных образцов фиксируется смещение максимумов стадий с увеличением количества допанта (рис. 3). Максимумы I и II стадий смещаются в область больших температур – для крайнего твердого раствора от 95 до 140 °C. А максимумы III и IV стадий, наоборот, в низкотемпературную область. Для крайнего твердого раствора – от 300 до 270 °C и 400 до 370 °C, соответственно. Смещение I и II стадий, вероятно, связано с удалением протонсодержащих группировок при более высоких температурах и о большей силе связи протоногидратной подрешётки с кристаллической решёткой. Смещение максимумов III и IV стадий в область низких температур является общим свойством допированных оксидов и гетерополикислот. Вероятно, введение ванадия облегчает переход соседних атомов или ионов из основных позиций в возбужденное состояние, что, согласно теории порядок-беспорядок, понижает температуру разложения [38].

На кривых ДТА также фиксируется смещений стадий. С увеличением количества V^{+5} удаление ионов оксония из 16d позиций (I и II стадия) происходит при более высоких температурах и сопровождается большими энергетическими затратами, о чём свидетельствует большая площадь

минимума при температурах 100–150 °С (рис. 5). Переход ионов Sb^{+5} из 16с в 16d позиции, наоборот, более выгоден (рис. 5, III и IV стадии). Так, эндотермический минимум III стадии (300 °С) сдвигается в область меньших температур, его площадь уменьшается. А экзотермический максимум (370 °С), свидетельствующий о формировании фазы $Sb_{2-x}V_xO_5$, смещается в низкотемпературную область с увеличением количества V^{+5} в твердом растворе. В высокотемпературной области появляется экзотермический пик (600–630 °С) большой интенсивности, связанный с образованием двух новых фаз – $Sb_2O_{4.3(4)}$ и $VSbO_4$.

Из-за электронного строения иона ванадия, связь O–V менее ковалентна по сравнению со связью O–Sb [39], поэтому протон должен образовывать большую по силе связь с ионом кислорода октаэдра $[VO_3]^-$, что подтверждают данные ДТГ и ДТА – смещение I и II стадий в высокотемпературную область (рис. 3, 5). Изменение энергии связи между протонами, расположенными

в гексагональных каналах, и ионами кислорода $[BO_3]^-$ -октаэдров влияет на транспорт протонов между электроотрицательными атомами. Как следствие, увеличивается расстояние между протонами и ионами кислорода $[SbO_3]^-$ -октаэдров, при этом на ИК-спектрах фиксируется «красное» смещение $\nu O-H$ колебаний гидроксид-ионов и молекул воды (рис. 1). Большая подвижность протонов приводит к росту протонной проводимости с увеличением количества вандия в образцах [22].

4. Выводы

Установлено, что полученные твердые растворы имеют структурные формулы $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH) \cdot nH_2O$, где $0 < x \leq 0.48$, $0 < n \leq 1.1$. Допирование приводит к изменению энергии связи между протонами и ионами кислорода $[BO_3]^-$ -октаэдров, где $B = V, Sb$, формирующих каркас структуры, что изменяет температурные интервалы стадий термолиза. Показано, что твердые растворы замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в рамках структуры типа пирохлора устойчивы до 400 °С. Предложена модель, описывающая последовательность фазовых превращений при термолизе твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в интервале температур 25–400 °С, установлен состав фаз на каждой стадии термолиза.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Subramanian M. A., Aravamudan G., Rao G. V. S. Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 1983;15(2): 55–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
2. Krasnov A. G., Piir I. V., Koroleva M. S., Sekushin N. A., Ryabkov Y. I., Piskaykina M. M., Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Pelipenko V. V., Ereemeev N. F. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7.8}$ ($M = Mg, Sc, Cu$). *Solid State Ionics*. 2017;302: 118–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.019>
3. Cherednichenko L. A., Moroz Ya. A. Catalytic properties of heteropolytungstates with 3d elements

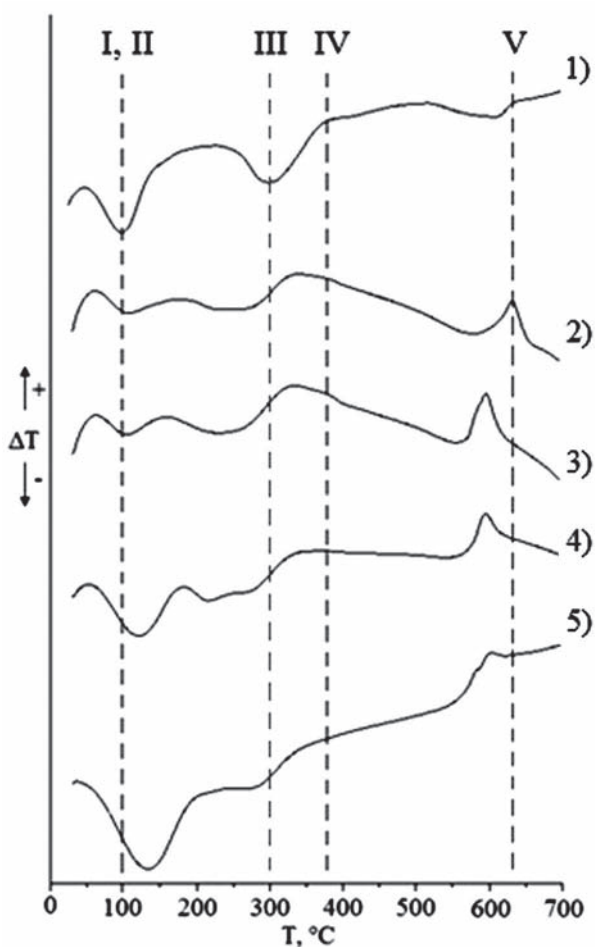


Рис. 5. Зависимости изменения теплового потока (ДТА) от температуры образцов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, в которых x : 0 (1); 0.10 (2); 0.30 (3); 0.40 (4); 0.48 (5)

- and their thermolysis products. *Kinetics and Catalysis*. 2018;59(5): 572–577. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158418050038>
4. Krasnov A. G., Kabanov A. A., Kabanova N. A., Piir I. V., Shein I. R. Ab initio modeling of oxygen ion migration in non-stoichiometric bismuth titanate pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$. *Solid State Ionics*. 2019;335: 135–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.023>
5. Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Eremin V. A., Tropin E. S., Fetisov A. V., Shevryev N. A., Leonidov I. I., Ananyev M. V. Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2018;268: 45–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.022>
6. Rejith R. S., Thomas J. K., Solomon S. Structural, optical and impedance spectroscopic characterizations of $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE = La, Y) ceramics. *Solid State Ionics*. 2018;323: 112–122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.025>
7. Егорышева А. В., Эллерт О. Г., Гайтко О. М., Берсенева А. А., Максимов Ю. В., Дудкина Т. Д. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7/\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ (Ln = La, Pr). *Неорганические материалы*. 2016;52(10): 1106–1115. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100079>
8. Rau J. G., Gingras M. J. P. Frustrated quantum rare-earth pyrochlores. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2019;10(1): 357–386. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-022317-110520>
9. Ломанова Н. А., Томкович М. В., Соколов В. В., Уголков В. Л. Формирование и термическое поведение нанокристаллического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Журнал общей химии*. 2018;88(12): 1937–1942. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044460X18120016>
10. Liu X., Huang L., Wu X., Wang Z., Dong G., Wang C., Liu Y., Wang L. $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles synthesized by soft-templated sol-gel methods for visible-light-driven catalytic degradation of tetracycline. *Chemosphere*. 2018;210: 424–432. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.040>
11. Weller M. T., Hughes R. W., Rooke J., Knee Ch. S., Reading J. The pyrochlore family – a potential panacea for the frustrated perovskite chemist. *Dalton Transactions*. 2004;19: 3032–3041. DOI: <https://doi.org/10.1039/B401787K>
12. Knop O., Brisse F., Meads R. E., Brainbridge J. Pyrochlores. IV. Crystallographic and mossbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores. *Canadian Journal of Chemistry*. 1968;46: 3829–3832. DOI: <https://doi.org/10.1139/v68-635>
13. Sadykov V. A., Koroleva M. S., Piir I. V., Chezhina N. V., Korolev D. A., Skriabin P. I., Krasnov A. V., Sadovskaya E. M., Ereemeev N. F., Nekipelov S. V., Sivkov V. N. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates. *Solid State Ionics*. 2018;315: 33–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008>
14. Егорышева А. В., Попова Е. Ф., Тюрин А. В., Хорошилов А. В., Гайтко О. М., Светогоров Р. Д. Сложные танталаты РЗЭ с пирохлороподобной структурой: синтез, структура и термические свойства. *Журнал неорганической химии*. 2019;64(11): 1154–1165. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19110059>
15. McCauley R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation. *Journal of Applied Physics*. 1980;51(1): 290–294. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.327368>
16. Лулицкая Ю. А., Бурмистров В. А. Фазообразование в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ при нагревании. *Журнал неорганической химии*. 2011; 56 (2): 329–331. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_15599328_91286141.pdf
17. Piir I. V., Koroleva M. S., Korolev D. A., Chezhina N. V., Semenov V. G., Panchuk V. V. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;204: 245–250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.031>
18. Лулицкая Ю. А., Калганов Д. А., Ключева М. В. Образование соединений в системе $\text{Ag}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ при нагревании. *Неорганические материалы*. 2018;54(3): 252–256. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X18030053>
19. Lomakin M. S., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Hydrothermal synthesis, phase formation and crystal chemistry of the pyrochlore/ Bi_2WO_6 and pyrochlore/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composites in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121064>
20. Yang J., Han Y., Shahid M., Pan W., Zhao M., Wu W., Wan C. A promising material for thermal barrier coating: Pyrochlore-related compound $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. *Scripta Materialia*. 2018;149: 49–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.005>
21. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Лулицкая Ю. А., Ковалев И. Н., Галимов Д. М. Синтез твердых растворов $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой типа пирохлора. *Бутлеровские сообщения*. 2018;55(8): 24–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2018.01.18-55-8-24>
22. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 204–214. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/758>
23. Трофимов В. Г., Шейнкман А. И., Клещев Г. В. О пятиокиси сурьмы в кристаллическом состоянии. *Журнал структурной химии*. 1973;14(2): 275–279.
24. Коваленко Л. Ю., Ярошенко Ф. А., Бурмистров В. А., Исаева Т. Н., Галимов Д. М. Термоллиз

гидрата пентаоксида сурьмы. *Неорганические материалы*. 2019;55(6): 628–634. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060083>

25. Chen J., Chen Z., Zhang X., Li X., Yu L., Li D. Antimony oxide hydrate ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as a simple and high efficient photocatalyst for oxidation of benzene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;210: 379–385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.004>

26. Kovalenko L. Yu., Burmistrov V. A., Lupitskaya Yu. A., Yaroshenko F. A., Filonenko E. M., Bulaeva E. A. Ion exchange of H^+/Na^+ in polyantimonic acid, doped with vanadium ions. *Pure and Applied Chemistry*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0112>

27. Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. *Успехи химии*. 1963;32(11): 1397–1423. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1963v032n11ABEH001370>

28. Тарасова Н. А., Анимица И. Е. Влияние природы галогена на локальную структуру и интеркаляцию воды в оксигалогенидах $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{X}$ (X = F, Cl, Br). *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(2): 167–170. DOI: <https://doi.org/10.21883/OS.2018.02.45518.171-17>

29. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И., Букин В. А., Сарвазян А. П., Харакоз Д. П., Саушкин В. В. *Вода в дисперсных системах*. М.: Химия; 1989. 288 с.

30. Ферапонтов Н. Б., Вдовина С. Н., Гагарин А. Н., Струсовская Н. Л., Токмачев М. Г. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011; 13(2): 208–214. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_015.pdf

31. Frenkel L. S. Nuclear magnetic resonance method for determining the moisture holding capacity of cation exchange resins as a function of temperature. *Analytical Chemistry*. 1973;45(8): 1570–1571. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60330a052>

32. Карговский А. В. Водные кластеры: структуры и оптические колебательные спектры. *Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика*. 2006;14(5): 110–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2006-14-5-110-119>

33. Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford: Oxford University Press; 1969. 296 p.

34. Yu T., Zhang H., Cao H., Zheng G. Understanding the enhanced removal of Bi(III) using modified crystalline antimonic acids: creation of a transitional pyrochlore-type structure and the Sb(V)-Bi(III) interaction behaviors. *Chemical Engineering Journal*. 2019;360: 313–324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.209>

35. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications inorganic chemistry* (Sixth ed.). New York: John Wiley & Sons; 2009. 419 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470405840>

36. Birchall T., Sleight A. W. Oxidation states in vanadium antimonate (“ VSbO_4 ”). *Inorganic Chemistry*. 1976;15(4): 868–870. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50158a026>

37. Guerrero-Pérez M. O. V-containing mixed oxide catalysts for reduction–oxidation-based reactions with environmental applications: A short review. *Catalysts*. 2018;8(11): 564. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal8110564>

38. Котов В. Ю., Ярославцев А. Б. Протонная подвижность в неорганических гидратах кислот и кислых солей. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2002;4: 515–528.

39. Полинг Л. *Природа химической связи*. М.: Ленинград: Госхимиздат; 1947. 116 с.

Информация об авторах

Коваленко Лилия Юрьевна, старший преподаватель кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: lkovalenko90@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>.

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

Захаревич Дмитрий Альбертович, к. ф.-м. н., доцент, и.о. декана физического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: dmzah@csu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 29.11.2019

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 538.9:538.915

NEXAFS- и XPS-исследования композитов Cr/МУНТ

по материалам XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Воронеж, 1–4 октября 2019)

©2019 С. В. Некипелов^{а,б,*}, А. Е. Мингалева^{а,с}, О. В. Петрова^а, Д. В. Сивков^{а,с},
А. М. Объедков^д, Б. С. Каверин^д, Д. В. Богачук^а, Р. Н. Скандаков^а, В. Н. Сивков^{а,б}

^аФедеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», ул. Коммунистическая, 24, Сыктывкар 167982, Российская Федерация

^бСыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Октябрьский пр., 55, Сыктывкар 167000, Российская Федерация

^сСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

^дИнститут металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, 603137 Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация

Проведены исследования нанокompозитов, полученных путем осаждения методом MOCVD с использованием хроморганической жидкости «Бархос» слоев разной толщины пиролитического хрома на внешнюю поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Данные покрытия из пиролитического Cr имеют высокую микротвердость, термостойкость, гидрофобность и химическую стойкость по отношению к соляной и серной кислотам и расплаву щелочей.

Уникальные физические свойства хромовых покрытий, а также химическая стойкость в широком диапазоне температур и большая внешняя поверхность МУНТ открывают широкие перспективы возможных приложений исследуемых нанокompозитов. Важной проблемой в этом случае является выяснение механизмов адгезии хрома на химически инертную поверхность МУНТ.

Перспективным методом изучения интерфейса поверхность МУНТ – покрывающий слой является ультрамягкая рентгеновская спектроскопия в области NEXAFS 1s – порога ионизации углерода. Однако такие исследования для соединений хрома практически отсутствуют в литературе по причине наложения структуры NEXAFS Cr2p-спектров поглощения на область NEXAFS C1s – порога ионизации. В настоящей работе исследования нанокompозитов были проведены методом полного выхода электронов с использованием оригинальной методики подавления и измерения вклада кратных порядков в области C1s – края поглощения.

Проведенные методами NEXAFS и XPS-спектроскопии исследования нанокompозита (пиролитический Cr) / МУНТ показали: (i) в спектре композита сохраняются особенности, характерные для чистой МУНТ; (ii) отсутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ; (iii) интерфейс между МУНТ и покрытием пиролитического хрома представляет собой многослойную структуру. Эта структура включает внешнюю поверхность МУНТ, атомы которой образуют C–O и C–Cr связи с покрытием пиролитического хрома, монослой карбида хрома и покрывающий слой оксида хрома (Cr₂O₃). Для исследованных образцов определены эффективные толщины покрывающих слоев оксида и карбида хрома 1.5 и 0.3 нм соответственно.

Ключевые слова: многостенная углеродная нанотрубка, сечение поглощения, глубина выхода фотоэлектронов, металлосодержащее покрытие, NEXAFS, XPS, MOCVD.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-50062, №19-32-60018 и №18-33-00776, двухсторонней программы RGLB на BESSY II и госзадания ИМХ РАН тема № 45.8.

✉ Некипелов Сергей Вячеславович, e-mail: NekipelovSV@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Некипелов С. В., Мингалева А. Е., Петрова О. В., Сивков Д. В., Объедков А. М., Каверин Б. С., Богачук Д. В., Скандаков Р. Н., Сивков В. Н. NEXAFS- и XPS- исследования композитов Cr/МУНТ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 84–88. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

1. Введение

Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с металлосодержащим покрытием благодаря уникальным физико-химическим свойствам имеют широкие возможности применения в различных научно-технических приложениях. Наиболее распространенными методами синтеза композитных материалов являются электрохимическое восстановление солей металлов с применением золь-гель процесса, химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) и физическое осаждение (электронно-лучевое напыление, термическое напыление и др.). В предыдущих исследованиях нами было показано, что метод MOCVD, в силу своих технологических особенностей, является оптимальным для синтеза композитов МУНТ с металлосодержащим покрытием [1-4].

Настоящая работа посвящена исследованию композита МУНТ с покрытием пиролитического Cr. Покрытия из пиролитического Cr, в отличие от чистого Cr, имеют высокую микротвердость, термостойкость, гидрофобность и химическую стойкость по отношению к соляной и серной кислотам и расплаву щелочей, поэтому могут быть использованы в авиационной (узлы трения в системах управления летательных аппаратов), нефтехимической (коррозионностойкие покрытия с высокой стойкостью к агрессивным средам с повышенным содержанием сероводорода) и металлургической (литейная и прессовая оснастка, чехлы термопар) промышленности.

Химический состав внешней поверхности МУНТ, покрытия пиролитического хрома и интерфейса покрытие – МУНТ, изучался путем анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS), а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

2. Экспериментальная часть

Синтез исходных МУНТ проводился методом MOCVD путем термического разложения смесей ферроцена с толуолом в кварцевом реакторе в потоке аргона при атмосферном давлении. Осаждение покрытий пиролитического хрома на поверхность МУНТ также проводилось методом MOCVD с использованием в качестве прекур-

сора хроморганической жидкости (ХОЖ «Бархос»), состоящей из смеси бис-ареновых соединений хрома. Более подробно методика приготовления исследуемых нами образцов изложена в работах [1, 3–4].

Изучение поверхности чистой МУНТ, химического состава и измерение толщины Cr-покрытия, а также исследование интерфейса Cr/МУНТ проводилось методом NEXAFS спектроскопии с использованием синхротронного излучения (СИ) Российско-Германского канала синхротронного центра BESSY II [5]. Спектральные зависимости сечения поглощения (СП) в широком интервале энергий 250–900 эВ и в области C1s- и Cr2p-краев поглощения чистых МУНТ, композита Cr/МУНТ и оксида хрома Cr₂O₃ были измерены в режиме полного электронного выхода (Total Electron Yield, TEY). Исследуемые образцы готовили путем втирания порошков МУНТ и композита Cr/МУНТ в чистую поверхность Cu-пластины. Для эффективного подавления и учета излучения, отраженного дифракционной решеткой в кратных порядках дифракции и длинноволнового рассеянного фона, в работе использовался дополнительный тонкопленочный Ti-фильтр толщиной 160 нм, установленный на Au-сетке перед образцом на пути падающего излучения [6]. Учет вклада фонового излучения особо важен для композита Cr/МУНТ, поскольку структура в области NEXAFS Cr2p-края поглощения Cr-покрытия во втором порядке дифракции накладывается на тонкую структуру в области NEXAFS C1s-края поглощения МУНТ.

XPS-измерения композита Cr/МУНТ проводились с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности» – Комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi с ионно-электронной системой компенсации зарядки образца. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с Al-анодом. Энергетические положения всех пиков были откалиброваны относительно пика C1s при 284.6 эВ.

3. Результаты и обсуждение

Анализ NEXAFS C1s-спектров (рис. 1а) показывает, что в спектре композита Cr/МУНТ сохраняются структуры (π^* и σ^* резонансы), характерные чистой МУНТ, что указывает на от-

сутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ. Однако в промежуточной области между π^* и σ^* резонансами наблюдается дополнительная структура А (287.1 эВ), В (287.7 эВ), С (288.4 эВ) и D (290.4 эВ). Положения этих пиков хорошо согласуются с энергетическими положениями элементов NEXAFS C1s-спектра поглощения оксида графита [7], соответствующих одинарным (C–O, полоса А), эпоксидным (C–O–C, полоса В) и двойным (C=O, полоса С) связям и карбонатной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ [8]. Следует отметить, что в области энергий квантов 285–287 эВ может располагаться структура, связанная с возможным образованием карбидов [9], поэтому в интенсивности пиков А и В в спектрах углерода могут давать вклад абсорбционные переходы в этих соединениях.

Наличие в NEXAFS Cr2p-края элементов, характерных для Cr_2O_3 (рис. 1б), позволяет полагать, что нанесенный на поверхность слой хрома полностью окисляется в результате контакта с атмосферным кислородом.

По данным NEXAFS C1s-спектров МУНТ и композита Cr/МУНТ была проведена оценка эффективной толщины оксидного покрытия (Cr_2O_3) согласно соотношению:

$$d_{\text{eff}} = \lambda \ln \left(\frac{S_1}{S_2} \right), \quad (1)$$

где $\lambda = 1$ нм глубина выхода фотоэлектронов из поверхности Cr_2O_3 [10]; S_1 и S_2 – площади под спектральной зависимостью сечения поглощения МУНТ и композита Cr/МУНТ, соответственно ($S_1/S_2 = 2.6$); $d_{\text{eff}} = 0.96$ нм.

Фотоэлектронные исследования традиционно используются для изучения фазового со-

става нанокompозитов, в частности, с их помощью можно определить наличие слоя карбида хрома на поверхности МУНТ, а также оценить характерные толщины слоев соединений хрома, покрывающих нанотрубки. На рис. 2 показаны XPS-спектры в области C1s- и Cr2p-порогов ионизации как для исследуемого композита, так и для исходных нанотрубок. Сравнение интегральных интенсивностей полос А в спектрах углерода исходной МУНТ и композита Cr/МУНТ ($S_1/S_2 = 1.91$) позволило также произвести оценку толщины покрытия Cr_2O_3 , которая оказалась равна $d_{\text{eff}} = 1.5$ нм (длина свободного пробега в этом случае бралась $\lambda = 1.89$ нм [11]), что согласуется с полученной выше оценкой по данным NEXAFS спектров. При рассмотрении XPS-спектров композита следует отметить появление дополнительных полос В, как в 1s-спектрах углерода, так и 2p-спектрах хрома. Их энергетическое положение хорошо коррелирует с порогами ионизации в карбидах хрома [12–13], что позволяет предположить наличие взаимодействия атомов углерода нанотрубки с атомами хрома и образование химической связи Cr–C. При этом, с учетом длины свободного пробега фотоэлектронов в слое МУНТ $\lambda = 3.11$ нм [11], отношение полос А и В в XPS C1s-спектрах композита позволяет оценить толщину карбидного слоя $d_{\text{eff}} = l(S_B/S_A) = 0.3$ нм. Таким образом, можно рассматривать следующий процесс образования покрытия из атомов хрома на поверхности нанотрубки: в процессе MOCVD осаждения на начальной стадии атомы хрома вступают в химическую связь с атомами углерода на поверхности МУНТ, образуя тонкий слой карбида хрома, который покрывается сло-

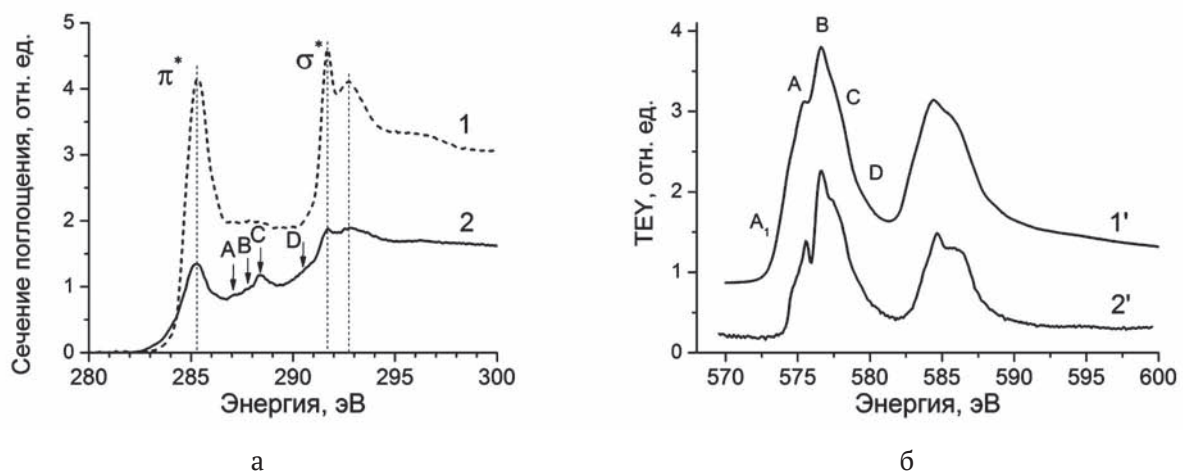


Рис. 1. Спектральные зависимости а) парциальных сечений поглощения МУНТ (1) и композита Cr/МУНТ (2) в области NEXAFS C1s-края поглощения; б) сигналов TEY композита Cr/МУНТ (1') и Cr_2O_3 (2') в области NEXAFS Cr2p-края поглощения

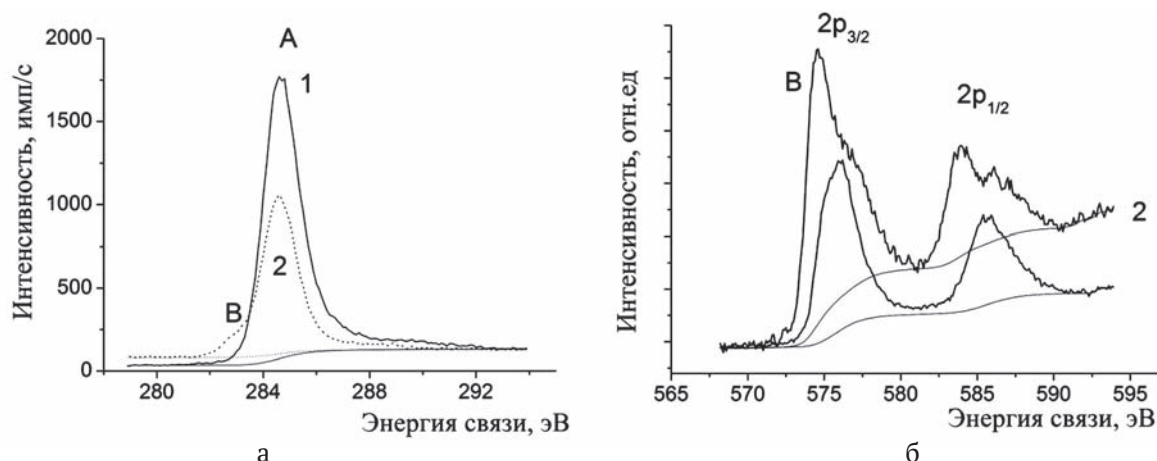


Рис. 2. XPS–спектры а) в области C1s- края ионизации исходных МУНТ (1) и композита Cr/МУНТ (2) и б) в области Cr2p-края ионизации Cr₂O₃ (1) и композита Cr/МУНТ (2)

ем металла, окисляющимся до Cr₂O₃ при последующем выносе композита на воздух.

4. Выводы

Анализ данных, полученных методами NEXAFS и XPS спектроскопии, позволил установить, что в результате взаимодействия атомов хрома с внешней поверхностью МУНТ формируется многослойная структура, состоящая из внешнего поверхностного слоя МУНТ, тонкого слоя карбида хрома, покрытого слоем оксида хрома Cr₂O₃ с эффективными толщинами 0.3 и 1.5 нм соответственно.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Виноградову А. С. за полезное обсуждение при подготовке настоящей статьи.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Gusev S. A., Ezer-skii A. B., Semenov N. M., Zaytsev A. A., Egorov V. A., Domrachev G. A. MOCVD modification of the surface of multiwalled carbon nanotubes to impart to them necessary physicochemical properties. *Journal of Surface Investigation*. 2009; 3(4): 554–558. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451009040120>
2. Кириллов А. И., Обьедков А. М., Егоров В. А., Домрачев Г. А., Каверин Б. С., Семенов Н. М., Лопатина Т. И., Гусев С. А., Мансфельд А. Д. Создание с помощью MOCVD-технологии наноструктурированных композиционных материалов на основе

многостенных углеродных нанотрубок. *Нанотехника*. 2011; 1(25): 72–78.

3. Sivkov V. N., Ob'edkov A. M., Petrova O. V., Nekipelov S. V., Kremlev K. V., Kaverin B. S., Semenov N. M., Gusev S. A. X-ray and synchrotron investigations of heterogeneous systems based on multiwalled carbon nanotubes. *Physics of the Solid State*. 2015; 57(1): 197–204. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783415010291>

4. Petrova O. V., Nekipelov S. V., Mingaleva A. E., Sivkov V. N., Obiedkov A. M., Kaverin B. S., Kremlev K. V., Ketkov S. Yu., Gusev S. A., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Study of composite MWCNT/pyrolytic Cr interface by NEXAFS spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016; 741(1): 012038. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012038>

5. Fedoseenko S. I., Iossifov I. F., Gorovikov S. A., Schmidt J., Follath R., Molodtsov S. L., Adamchuk V. K., Kaindl G. Development and present status of the Russian-German soft X-ray beamline at BESSY II. *Nucl. Instr. and Meth. A*. 2001; 470: 84–88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01032-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01032-4)

6. Kummer K., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Maslyuk V. V., Blucher A., Nekipelov S. V., Bredow T., Mertig I., Mertig M., Molodtsov S. L. Oscillator strength of the peptide bond π^* -resonances at all relevant x-ray absorption edges. *Physical Review B*. 2009; 80: 155433–155438. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155433>

7. Jeong H.-K., Noh H.-J., Kim J.-Y., Jin M.H., Park C. Y., and Lee Y. H. X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide. *Europhysics Letters*. 2008; 82: 67004–1–5. DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/67004>

8. Madix R. J., Solomon J. L., and Stühr J. The orientation of the carbonate anion on Ag(110). *Surf. Sci*. 1988; 197: L253–L259. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90624-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90624-3)

9. Chen J. G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other

interstitial compounds. *Surface Science Report*. 1997;30: 1–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)

10. Ruihua Cheng B. Xu., Borca C. N., Sokolov A., Yang C.-S., Yuan L., Liou S.-H., Doudin B., Dowben P. A. Characterization of the native Cr₂O₃ oxide surface of CrO₂. *Appl. Phys. Letters*. 2001;79: 3122–3124. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1416474>

11. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

12. Teghil R., Santagata A., De Bonis A., Galasso A., Villani P. Chromium carbide thin films deposited by ultra-short pulse laser deposition. *Applied Surface Science*. 2009; 255: 7729–7733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.151>

13. Zhao D., Jiang X., Wang Y., Duan W., Wang L. Microstructure evolution, wear and corrosion resistance of Cr-C nanocomposite coatings in seawater. *Applied Surface Science*. 2018;457: 914–924. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.248>

Информация об авторах

Некипелов Сергей Вячеславович, к. ф.-м. н., зав. лабораторией, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»; доцент, Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: NekipelovSV@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6749-738X>.

Мингалева Алёна Егоровна, м. н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; стажер, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: amingaleva@gmail.com.

Петрова Ольга Викторовна, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской

академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: teiou@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0398-3113>.

Сивков Данил Викторович, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; н. с., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: d.sivkov@spbu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5324-1209>.

Богачук Дмитрий Владимирович, аспирант, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: bogachuk108@gmail.com.

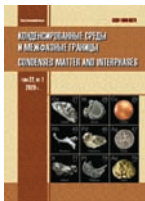
Скандаков Роман Николаевич, аспирант, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: scanick@yandex.ru.

Объедков Анатолий Михайлович, к. х. н., зав. лаб., Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: amo@iomc.ras.ru.

Каверин Борис Сергеевич, к. ф.-м. н., в. н. с., Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: kaverin@iomc.ras.ru.

Сивков Виктор Николаевич, д. ф.-м. н., с. н. с., Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»; профессор, Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Российская Федерация; e-mail: SVN@dm.komisc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9916-1514>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

Поступила в редакцию 06.03.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.9

Спектромикроскопические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения

© 2020 Е. В. Паринава^{а, *}, Д. Марченко^б, А. К. Федотов^с, Д. А. Коюда^а, Ю. А. Федотова^с,
Р. Овсянников^б, С. Ю. Турищев^а

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бHelmholtz Zentrum Berlin, Albert Einstein str., 15, Berlin 12489, Germany

^сНИУ "Институт ядерных проблем" БГУ,
Бобруйская ул., 11, Минск 220006, Республика Беларусь

Аннотация

Работа посвящена микроскопическим синхротронным исследованиям морфологии, атомного и электронного строения массива пор субмикронного размера в слое SiO₂ на кремнии, сформированного с использованием ионно-трековой технологии в комбинации с последующим за облучением химическим травлением. Методом исследования являлась фотоэмиссионная электронная микроскопия с использованием синхротронного излучения высокой интенсивности. Метод использовался в двух режимах. Использование химически селективной электронной микроскопии позволило получить морфологическую информацию об изучаемом массиве пор. Рентгеноспектральный режим спектроскопии ближней тонкой структуры края синхротронного излучения рентгеновского диапазона позволил получить информацию о специфике локального окружения атомов заданного сорта от микроскопических областей нанометровых и субмикронных участков полученных микроскопических изображений. Поры имеют достаточно резкие границы, без переходного слоя. Дном пор является подложка - кристаллический кремний, покрытый естественным оксидом, толщина которого составляет величины около 2-3 нм. Облучение ионами и химическое травление не оказывают существенного влияния на структурно-фазовые характеристики пористой матрицы оксида кремния. Не наблюдается существенного разупорядочения в кремнии, доступном на дне отдельных пор. Технологические загрязнения отсутствуют. Показана эффективность использования ионно-трековой технологии в комбинации с последующим за облучением химическим травлением для формирования массивов обособленных пор близких размеров субмикронного диапазона. Полученные результаты демонстрируют эффективность в применении метода фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием синхротронного излучения высокой интенсивности для изучения с высокой точностью и в микроскопическом масштабе широкого ряда объектов композитной структурно-фазовой природы поверхности.

Ключевые слова: диоксид кремния, субмикронные поры, атомное и электронное строение, синхротронное излучение, XANES, фотоэмиссионная электронная микроскопия, локальное атомное окружение.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01046 и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9 (стандартные исследования XANES и калибровка результатов).

Для цитирования: Паринава Е. В., Marchenko D., Федотов А. К., Коюда Д. А., Федотова Ю. А., Ovsyannikov R., Турищев С. Ю. Спектромикроскопические исследования пористого оксида кремния на кремнии с использованием синхротронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 89–96. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

✉ Паринава Елена Владимировна, e-mail: parinova@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Массивы пористого диоксида кремния на кремнии могут использоваться как эффективные матрицы в разнообразных технологических решениях [1–2]. Полупроводниковая подложка дает возможность эффективного управления процессом формирования самого пористого слоя и различных структур композитного состава на его основе [3–4]. Такие структуры (темплаты) могут быть востребованы в широком ряду областей от полупроводниковых магнитно-композитных устройств [5] до оптических датчиков на основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света [6]. Химические и электрохимические процессы синтеза наноструктур в обособленных порах, образование в порах самоорганизованных частиц требуют тщательного подбора метода формирования пористого слоя, контроля его состава и структуры. Ионно-трековая технология быстрых тяжелых ионов в сочетании с последующим химическим травлением является перспективной технологией формирования пористого темплата [4–6]. Являясь относительно простым, данный метод имеет ряд преимуществ, например, в виде возможности эффективного контроля за плотностью и геометрическими параметрами пор [1–6].

Метод растровой электронной микроскопии является особенно эффективным в первичной диагностике морфологии массивов сформированных пор, что было неоднократно продемонстрировано ранее с высоким разрешением, в том числе для темплатных структур [7]. Однако данный метод не всегда является чувствительным к фазовому составу и не позволяет также эффективно изучать структуру, специфику локального атомного окружения в пористом слое. Такие исследования важны с учетом развитой и доступной к внешним воздействиям поверхности, которая может быть подвержена и внутренней перестройке. Рентгеноэлектронная спектроскопия здесь является незаменимым инструментом для точных и качественных исследований физико-химического состояния пористого слоя как морфологически сложного объекта с выраженной поверхностью и потенциально многочисленными границами раздела [8–11]. Использование синхротронных источников излучения в рентгеноспектральных исследованиях позволяет повысить точность экспериментов для объектов малых размеров и низких интенсивностей полезного сигнала [8, 10]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [10] и спектроскопия ближней тонкой структуры края

рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) [8–11] являются востребованными для изучения атомного и электронного строения развитых поверхностей и достижимых границ раздела микро- и наноструктурированных объектов.

Рентгеноэлектронные эксперименты, как правило, проводятся независимо от микроскопических, что зачастую затрудняет исследование. К тому же, несмотря на чувствительность к локальному атомному окружению, участок поверхности, с площади которого регистрируется спектр, составляет в лучшем случае сотни микрометров [12]. Реально микроскопический подход с точки зрения получения информации о морфологии изучаемых объектов малого размера и данных о его физико-химическом состоянии, атомном и электронном строении в «микроточке» реализован в спектромикроскопических методах [13, 14]. К таким методам относится фотоэмиссионная электронная микроскопия (РЕЕМ – PhotoEmission Electron Microscopy), в том числе реализуемая с использованием синхротронного (ондуляторного) излучения высокой интенсивности мягкого рентгеновского диапазона. Ранее была продемонстрирована эффективность применения метода РЕЕМ в режиме регистрации спектров XANES для результативных исследований морфологии, специфики атомного и электронного строения, состава и структуры объектов микронных, субмикронных и нанометровых размеров в рамках одного эксперимента [14–17]. Однако исследования проводились для структур, преимущественно состоящих из атомов разного сорта, например, структуры никеля в матрице пористого диоксида кремния с протравленными треками [16, 17].

В данной работе представлены РЕЕМ исследования морфологии, атомного и электронного строения синхротронным методом фотоэмиссионной электронной микроскопии массива субмикронных пор в слое SiO_2 на кремнии, которые были получены с использованием ионно-трековой технологии и последующего химического травления.

2. Экспериментальная часть

Слой SiO_2 толщиной ~ 500 нм был получен термическим окислением в атмосфере O_2 (чистота 99.9999 об. %, 1100 °С, 10 часов) пластин кристаллического кремния c-Si марки КДБ 40 (100). На ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия) путем облучения слоя SiO_2 ионами $^{197}\text{Au}^+$ с энергией 350 МэВ осуществлялось фор-

мирование пролетных треков в диэлектрическом слое структуры SiO_2 на Si. Для формирования пор латентные треки, образованные после облучения слоя оксида кремния, подвергались травлению при комнатной температуре 20°C в разбавленном водном растворе плавиковой кислоты (массовая доля кислоты 1.35%). Флюенс ионов при облучении составлял $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, а время травления было 80 минут.

В данной работе структуры $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ изучались методом РЕЕМ с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения накопительного кольца BESSY II Гельмгольц центра - Берлин (Берлин, Германия). Для РЕЕМ исследований использовался канал вывода излучения UE56-2 PGM2, для дополнительных XANES измерений эталонных спектров в «стандартном» (не микроскопическом) режиме использовался канал SurICat. РЕЕМ исследования проводились при помощи микроскопа Scienta Omicron Focus РЕЕМ. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения кремния (XANES Si $L_{2,3}$). Измерения проводились при комнатной температуре, аппаратное уширение при регистрации XANES спектров составило ~ 0.1 эВ.

Спектры XANES в «стандартном» режиме регистрировались с использованием метода измерения компенсационного тока с образца в режиме регистрации полного выхода электронов ТЕУ (Total Electron Yield). Вакуум в рабочих камерах всех синхротронных аналитических станций составлял 10^{-10} Торр. При регистрации Si $L_{2,3}$ спектров XANES глубина анализа составила 5 нм [18]. Применялись стандартные процедуры калибровки и нормировки всех полученных в работе спектров при помощи сигнала чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовались: исходная пластина кристаллического кремния (c-Si) и пленка аморфного кремния на кремнии (a-Si), покрытые 2 нм слоем естественного оксида SiO_2 , а также 20 нм термическая пленка SiO_2 на кремнии.

Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости согласно [19, 20]. Это делает данные спектроскопии XANES чрезвычайно чувствительными к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [8–11].

Данные РЕЕМ (XANES) для структуры $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ регистрировались с использованием по-

лей зрения от 100 до 10 мкм. Для получения микроскопических данных о локальном атомном и электронном строении были рассмотрены спектры вблизи $L_{2,3}$ края поглощения кремния от участков диаметром до нескольких сотен нанометров.

3. Результаты и обсуждение

Спектры XANES, зарегистрированные стандартным способом для набора эталонных образцов, представлены на рис. 1, верхние три спектра. Нетрудно заметить присутствие низкоэнергетического края поглощения в диапазоне от 100 до 105 эВ эталонных спектров кристаллического кремния и аморфной пленки кремния. Причем в первом случае для указанного края пог-

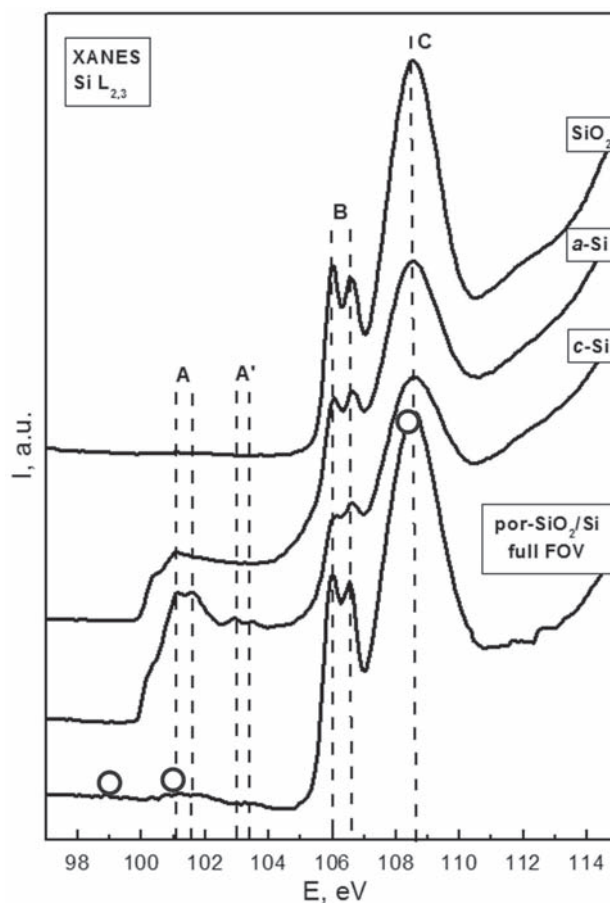


Рис. 1. Синхротронные XANES Si $L_{2,3}$ спектры эталонных образцов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si, диоксида кремния SiO_2 , совместно со спектром, выделенным от 10 мкм поля зрения микроскопа. Штриховые линии выделяют характерные участки тонкой структуры спектров: A и A' для «элементарного» кремния, B и C для диоксида кремния. Кружками показаны энергии квантов, при которых были зарегистрированы изображения высокого разрешения

лощения характерна тонкая структура с двумя группами максимумов А и А' (рис. 1), соответствующим спин-орбитальному расщеплению $L_{2,3}$ уровня кремния [21, 22]. Для аморфной пленки тонкой структуры не наблюдается [21, 22] вследствие размытия тонкой структуры плотности состояний в зоне проводимости. Тонкая структура образцов эталонов с-Si и а-Si практически эквивалентна эталону диоксида кремния SiO_2 при энергиях квантов синхротронного излучения, превышающих 105 эВ (рис. 1). Достаточно длительное хранение в лабораторных условиях пластины кристаллического кремния и структуры с пленкой аморфного кремния привели к формированию слоя естественного оксида SiO_2 , толщиной ~ 2 нм, край поглощения от которого мы и наблюдаем. Для эталона SiO_2 тонкая структура этого края является основной и более выражена (рис. 1), особенно вблизи первого двойного максимума 106–106.6 эВ (группа максимумов В) молекулярной орбитали σ^*a_1 (переход с $2p_{1/2,3/2}$ уровня на $3s$) [23]. Основным пиком для эталона SiO_2 является максимум при $h\nu \sim 108.6$ эВ (молекулярная орбиталь σ^*t_2 , переход с $2p_{1/2,3/2}$ уровня на $3p$), обозначенный на рис. 1 как С, также более выраженный, по сравнению с естественным оксидом на с-Si и а-Si. Большая выраженность характерных максимумов спектра диоксида кремния ($h\nu > 105$ эВ) очевидна, поскольку она соответствует более плотной упаковке основной структурной единицы диоксида кремния – тетраэдра SiO_4 для пленки термического оксида (средний порядок), по сравнению с более «рыхлым» слоем естественного оксида [23].

Четвертая кривая на рис. 1 соответствует XANES Si $L_{2,3}$ спектру, полученному интегрально, который выделен для всего 10 мкм поля зрения (Field of View, FoV) микроскопического изобра-

жения участка поверхности (представлен на рис. 2). Нетрудно заметить следующие характерные особенности этого спектра. Небольшой «наплыв» в области максимумов А и А' свидетельствует о слабом рентгеноспектральном сигнале от атомов кремния, которые не связаны с атомами кислорода и возможно находятся в упорядоченном состоянии («наплыв» А'). Оксидная часть спектра по положению основных спектральных особенностей (В и С), а также распределению их относительной интенсивности свидетельствует, что в основном слой поверхности представляет собой диоксид кремния, по плотности упаковки близкий к термическому, что естественно, поскольку исходная пленка была получена термическим окислением. Таким образом, радиационные повреждения при облучении ионами золота и последующее химическое травление не сказались, во всяком случае «макроскопически», на характере локального атомного строения и электронно-энергетического спектра оксидной пленки.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения участка изученной поверхности, от которого был получен спектр XANES Si $L_{2,3}$, показанный на рис. 1. Три изображения получены с высоким разрешением в рентгеноспектральной области энергий квантов синхротронного (ондуляторного), предшествующей краю поглощения «элементарного» кремния (99 эВ, «фоновая» часть спектра XANES), после указанного края поглощения (101 эВ), и в области основного пика диоксида кремния (108.2 эВ).

На всех трех изображениях наблюдаемая картина в принципе идентична. Этот результат вполне понятен, так как изображения при использовании метода РЕЕМ формируются за счет различной работы выхода электронов, покидаю-

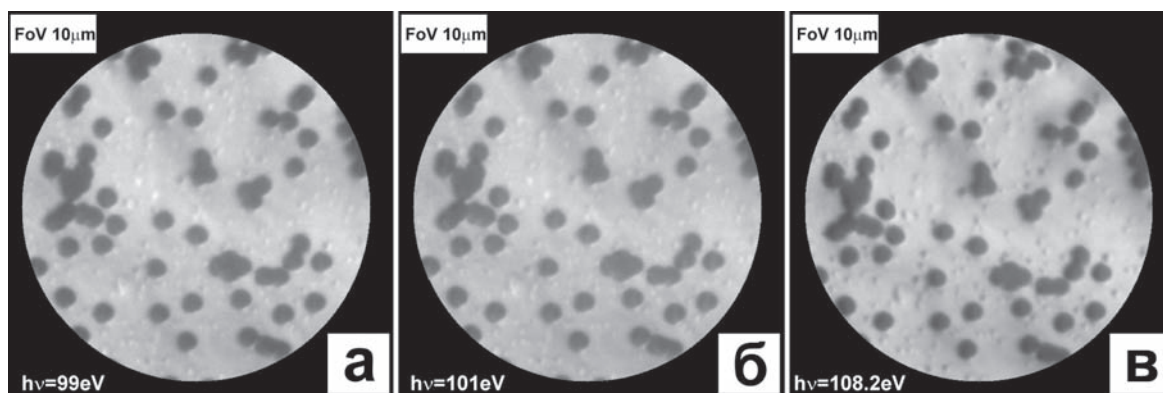


Рис. 2. РЕЕМ электронно-микроскопические изображения поверхности образца $por-SiO_2/Si$, зарегистрированные при различных энергиях квантов синхротронного (ондуляторного) излучения в трех характерных рентгеноспектральных участках: а – ($h\nu = 99$ эВ); б – ($h\nu = 101$ эВ) и в – ($h\nu = 108.2$ эВ). Поле зрения составило 10 мкм

щих поверхностный слой образца при возбуждении квантами соответствующих энергий [13]. В нашем случае эти энергии близки, так как помимо исследований морфологии нас интересовала специфика локального окружения атомов кремния (см. ниже). Согласно рентгеноспектральной характеристике от всего поля зрения (рис. 1) для энергий квантов до края поглощения «элементарного» кремния и непосредственно после (99 и 101 эВ соответственно) подъем в интенсивности едва заметен. В то же время разброс относительной интенсивности для края «элементарного» кремния и SiO_2 весьма значителен (рис. 1, нижний спектр). Поэтому изображение, приведенное на рис. 2 (в), по нашему мнению, отличается большей резкостью. Отметим, однако, что основные элементы морфологии поверхности изученного участка сохраняются на всех трех изображениях.

Поверхность содержит массив сферических объектов с близкими значениями диаметра ~ 300 нм. Предположительно эти объекты являются пустотами, иначе порами, что следует из меньшей интенсивности сигнала от этих участков (темные оттенки), и того, что режим травления предполагал достижение подложки. Края пор являются резкими, что свидетельствует о крайне малом перепаде ширины поры у основания и на вершине, а также о практически неизменной морфологии поверхности вокруг поры, даже из-за заметной «растравленности» поверхности пленки SiO_2 . Поры формируются преимущественно одиночно. Однако можно отметить отдельные случаи слияния 2–4 пор и образование пустот размера в несколько микрометров. Такое распределение неслучайно и является следствием выбранного режима травления (состав травителя, время травления) и неоднородного распределения ионов $^{197}\text{Au}^+$. Тем не менее, при использованном флюенсе, несмотря на произвольный характер распределения латентных треков, травление облученной пленки диоксида кремния практически не приводит к слиянию пор.

Наконец на остаточных, непротравленных участках поверхности SiO_2 отмечаются отдельные образования размеров менее 100 нм с произвольным расположением. Такой характер распределения может свидетельствовать о том, что наблюдаемые особенности соответствуют собственным дефектам исходной термической пленки SiO_2 . Такие дефекты имеют меньшие, чем латентный ионный трек, размеры и поэтому в меньшей степени подвержены травлению.

Прежде чем перейти к рассмотрению спектров в «микроточке», выделенных от участков поверхности (ROI, Region of Interest) субмикронных размеров, отметим следующее. Для исследований морфологии с одновременной привязкой к анализу специфики локального окружения атомов кремния в «микроточке» мы использовали метод PEEM в режиме спектроскопии XANES Si $L_{2,3}$ спектров. Здесь регистрация спектра XANES при использовании метода PEEM подразумевает накопление набора изображений для каждого задаваемого значения энергии квантов в интересующем спектральном диапазоне. В нашем случае этот диапазон составлял 95–115 эВ, с шагом 0.1 эВ. Выделение спектра XANES от интересующего нас участка изображения (поверхности) ROI происходит путем пересчета в единой шкале относительной интенсивности сигнала от ROI из всей последовательности массива зарегистрированных микроскопических изображений.

Набор характерных областей отдельных участков поверхности, по своему размеру не превышающих диаметра 250 нм, показан на рис. 3а. На том же рисунке (рис. 3б) нами приведены XANES Si $L_{2,3}$ спектры, выделенные от каждого из обозначенных ROI. Первые два участка, ROI1 и ROI2 соответственно, выбраны вне пор и дают представление о свойстве поверхности остаточной, непротравленной термической пленки SiO_2 . ROI3 представляет собой участок поверхности, выбранный в центре массивного участка нескольких соединившихся при травлении пор. ROI4 соответствует центру участка трех слившихся пор, имеющих общую внешнюю границу. Наконец ROI5 является внутренним участком отдельной поры.

Характер распределения основных спектральных особенностей спектров ROI1 и ROI2 позволяет говорить об их полном совпадении, а также идентичности эталонному спектру термической пленки SiO_2 . Таким образом, поверхность пленки, незатронутая столкновением с ионом и последующим химическим травлением, не претерпевает заметных трансформаций с точки зрения локального окружения атомов кремния. Относительно слабый сигнал, характерный для всех ROI, особенно заметен на предкраевом фоне и является следствием малости участка выделения спектра (~ 250 нм).

XANES Si $L_{2,3}$ спектры, выделенные от участков ROI3–ROI5, имеют отличие от тонкой структуры спектров ROI1 и ROI2. В области энергий квантов свыше ~ 100 эВ наблюдается выраженный край поглощения, свидетельствующий о на-

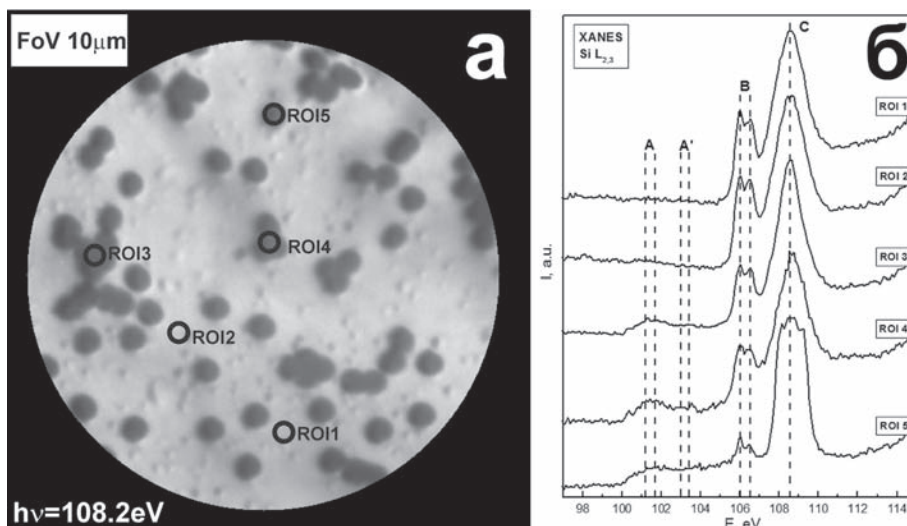


Рис. 3. а – РЕЕМ электронно-микроскопическое изображение изученного участка поверхности с полем зрения 10 мкм, зарегистрированное при энергии квантов синхротронного (ондуляторного) излучения $h\nu = 108.2$ эВ с обозначенными областями выделения спектров ROI диаметром ~ 250 нм. б – Синхротронные XANES Si $L_{2,3}$ спектры отдельных субмикронных областей поверхности от ROI, указанных на микроскопическом изображении. Показаны характерные максимумы тонкой структуры, идентичные XANES Si $L_{2,3}$ спектрам эталонных образцов

личии атомов кремния, не связанных с атомами кислорода. В силу малой интенсивности тонкая структура не различима, однако более пологая форма областей А – А' ближе к эталону с-Si. Этот результат является подтверждением того, что поры в диоксиде кремния формируются вплоть до подложки, участок поверхности которой и дает такой рентгеноспектральный сигнал. Наличие особенностей В и С говорит о естественном окислении поверхности кремния на дне пор. Форма наблюдаемых особенностей в «оксидной» области соответствует эталонным спектрам для ROI3 и ROI4. В случае ROI5 максимумы деформированы, возможно, в силу заметного локального перераспределения потенциала участка вблизи поры, обладающего выраженным рельефом поверхности. Это перераспределение потенциала поверхности, очевидно, сказывается на статистике сигнала, вызывая отклонения в форме тонкой структуры регистрируемого (выделяемого) края поглощения. Тем не менее, наблюдаются все основные особенности, свойственные «элементарному» кремнию и его диоксиду. Соотношение относительных интенсивностей этих краев, согласно данным [18], и провал в области энергий между особенностями В и С, позволяют говорить о естественном происхождении оксидного слоя на поверхности дна отдельных пор, толщина которого составляет $\sim 2-3$ нм. Таким образом, даже отдельно взятые поры SiO_2 в их массиве в структуре $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ имеют резкие

вертикальные границы, отделяющие стенки оксида кремния от дна поры – подложки кремния. Следов переходных слоев, иных трансформаций физико-химического состояния изученной структуры массива сферических пор в слое термического диоксида кремния на подложке с-Si нами не обнаружено.

4. Выводы

Впервые в рамках единого эксперимента проведено изучение морфологии, атомного и электронного строения пористого оксида кремния на кремнии, сформированного облучением пленки SiO_2 ионами $^{197}\text{Au}^+$ с энергией 350 МэВ и ее последующим химическим травлением. Для исследований был применен метод РЕЕМ с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения в двух взаимодополняющих режимах: физико-химически селективной электронной микроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с высоким латеральным и энергетическим разрешением.

Показано, что сформированные в структуре $\text{por-SiO}_2/\text{Si}$ поры имеют достаточно резкие и практически вертикальные границы, без переходного слоя. Дном пор является подложка – кристаллический кремний, покрытый естественным оксидом, толщина которого $\sim 2-3$ нм. Пористая матрица оксида кремния, несмотря на проведенное облучение ионами и последую-

щее химическое травление, не претерпевает заметных структурно-фазовых превращений. Для атомов кремниевой подложки, доступных на дне пор, существенного разупорядочения не наблюдается, технологические загрязнения отсутствуют. Таким образом, ионно-трековая технология в комбинации с последующим за облучением химическим травлением эффективна для получения массивов обособленных пор идентичных размеров субмикронного диапазона. Структуры пор- SiO_2/Si могут быть использованы как удобная матрица для дальнейшей управляемой функционализации развитой поверхности.

Продемонстрирована чрезвычайно высокая эффективность метода фотоэмиссионной электронной микроскопии РЕЕМ для изучения с высокой точностью и в микроскопическом масштабе широкого ряда объектов композитной структурно-фазовой природы поверхности.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01046 и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9 (стандартные исследования XANES и калибровка результатов).

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германской лаборатории и каналов синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Sinha D., Petrov A., Fink D., Fahrner W. R., Hoppe K., and Chandra A. Tempos structures with gold nanoclusters. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2004;159(8–9): 517–533. DOI: <https://doi.org/10.1080/10420150412331304187>
2. Kaniukov E. Yu., Ustarroz J., Yakimchuk D. V., Petrova M., Terryn H., Sivakov V., Petrov A. V. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology. *Nanotechnology*. 2016;27(11): 115305. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/11/115305>
3. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si(100) wafers and into nanopores in $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ structure. *Thin Solid Films*. 2005;490(2): 154–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.046>
4. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template. *J. Materials Science*. 2007;42(22): 9163–9169. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1926-x>
5. Fink D., Alegaonkar P. S., Petrov A. V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template. *Nucl. Instr. Meth B*. 2005;236(1–4): 11–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.243>
6. Mosier-Boss P. Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*. 2017;7(6): 142. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7060142>
7. Jahn M., Patze S., Hidi I. J., Knipper R., Radu A. I., Muhlig A., Yuksel S., Peksa V., Weber K., Mayerhofer T., Cialla-May D., Popp J. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods. *Analyst*. 2016;141(3): 756–793. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5an02057c>
8. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., Koyuda D. A., Yermukhamed D., Ming T., Ovsyannikov R., Smirnov D., Makarova A., Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(1): 8066. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>
9. Liu L., Sham T. K. The effect of thermal oxidation on the luminescence properties of nanostructured silicon. *Small*. 2012;8(15): 2371–2380. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201200175>
10. Barranco A., Yubero F., Espinos J.P., Groening P., Gonzalez-Elipe A. R. Electronic state characterization of SiO_x thin films prepared by evaporation. *J. Appl. Phys.* 2005;97(11): 113714. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1927278>
11. Паринова Е. В., Федотов А. К., Коюда Д. А., Федотова Ю. А., Стрельцов Е. А., Малащенко Н. В., Овсыанников Р., Турищев С. Ю. Изучение особенностей формирования композитных структур на основе столбиков никеля в матрице диоксида кремния с помощью синхротронных XANES исследований в режиме регистрации выхода электронов или фотонов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 116–125. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/726>
12. Kleineberg U., Haindl G., Hutten A., Reiss G., Gullikson E.M., Jones M.S., Mrowka S., Rekawa S. B., Underwood J. H. Microcharacterization of the surface

oxidation of Py/Cu multilayers by scanning X-ray absorption spectromicroscopy. *Appl. Phys. A.* 2001;73(4): 515–519. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390100801>

13. Шмаль Г., Рудольф Д. Рентгеновская оптика и микроскопия. Пер. с англ. М.: Мир: 1987. 464 с.

14. Polishchuk I., Bracha A. A., Bloch L., Levy D., Kozachkevich S., Etinger-Geller Y., Kauffmann Y., Burghammer M., Giacobbe C., Villanova J., Hendler G., Chang-Yu Sun, Giuffre A. J., Marcus M. A., Kundanati L., Zaslansky P., Pugno N. M., Gilbert G. P., Katsman A., Pokroy B. Coherently aligned nanoparticles within a biogenic single crystal: a biological prestressing strategy. *Science*. 2017;358(6368): 1294–1298. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aaj2156>

15. Kalegowda Y., Chan Y-L., Wei D-H., Harmer S. L. X-PEEM, XPS and ToF-SIMS characterisation of xanthate induced chalcopyrite flotation: Effect of pulp potential. *Surface Science*. 2015;635: 70–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.012>

16. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Кронаст Ф., Овсянников Р., Малащенко Н. В., Стрельцов Е. А., Иванов Д. К., Федотов А. К. Фотоэмиссионная электронная микроскопия массивов субмикронных столбиков никеля в матрице диоксида кремния. *ФТТ*. 2014;56(9): 1851–1860. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783414090297>

17. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Федотова Ю. А., Мазаник А. В., Федотов А. К., Апель П. Ю. Характеризация массивов субмикронных столбиков никеля в матрице диоксида кремния микроскопическими методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(1): 54–58. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/878>

18. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Science*. 1996;99(4): 303–312. DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)

19. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград: Изд-во ЛГУ; 1971. 132 с.

20. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin: Springer, 1992. 403 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>

21. Brown F. C., Rustgi O. P., Extreme ultraviolet transmission of crystalline and amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* 1972;28(8): 497–500. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.497>

22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013;16(6): 1377–1381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.04.020>

23. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Khoviv D. A., Parinova E. V., Skryshevskii V. A., Gavril'chenko I. V. Peculiarities of electron-energy structure of surface layers of porous silicon formed on p-type substrates. *Inorganic Materials*. 2012;48(14): 1291–1297. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168512140063>

Информация об авторах

Парина Елена Владимировна, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>.

Марченко Дмитрий, к. ф.-м. н., исследователь Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: marchenko.dmitry@gmail.com.

Федотов Александр Кириллович, д. ф.-мат. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: fedotov@bsu.by.

Кюда Дмитрий Анатольевич, м. н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru.

Федотова Юлия Александровна, д. ф.-м. н., зам. директора НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, Минск, Республика Беларусь; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>.

Овсянников Руслан, PhD, н. с. Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6311-5516>.

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-мат. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>

Поступила в редакцию 11.02.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 536.21, 549.08

Исследование теплопроводности PbS, CuFeS₂, ZnS

© 2020 П. А. Попов^a, С. В. Кузнецов^a, А. А. Круговых^a, Н. В. Митрошенков^a,
С. С. Балабанов^b, П. П. Федоров^{в,с}

^aБрянский государственный университет им. И. Г. Петровского,
ул. Бежицкая, 14, Брянск 241036, Российская Федерация

^bИнститут химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация

^сИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Российская Федерация

Аннотация

Знание величины коэффициента теплопроводности полупроводникового материала необходимо для оценки возможности использования его в качестве термоэлектрика. Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована теплопроводность природных минералов галенита (PbS), халькопирита (CuFeS₂), а также керамики ZnS.

Образцы были однородными, имели малое содержание примесей (химический состав образцов контролировался рентгенофлуоресцентным методом) и характеризовались высокими значениями удельного электрического сопротивления ($\rho > 9 \cdot 10^{-2}$ Ом·м при комнатной температуре). Это соответствует электронной составляющей теплопроводности $k_e < 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К). Результаты измерений теплопроводности представлены графически и в табулированном виде. Все зависимости являются убывающими. Величины теплопроводности (Вт/(м·К)) при 50 К составляют 10.9 для PbS, 62 для CuFeS₂ и 73–98 для ZnS. При 300 К соответствующие величины равны 2.48, 10.5 и 18.6–18.8 Вт/(м·К).

Все исследованные материалы значительно хуже проводят тепло, чем пирит FeS₂. Проведено сравнение полученных данных с литературными. Температурная зависимость теплопроводности галенита является слабой, его низкая теплопроводность благоприятна для термоэлектрических приложений.

Выявленная в настоящей работе теплопроводность халькопирита оказалась наивысшей из соответствующих литературных данных. Высокая теплопроводность сульфида цинка коррелирует с ее широкой вариабельностью в зависимости от структурных особенностей материала. Рассчитаны температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов. Оцененные для температуры плавления значения этой характеристики для PbS и особенно для ZnS значительно превосходят размеры элементарной кристаллической ячейки, что необычно.

Ключевые слова: минерал, галенит, халькопирит, керамика, сульфид цинка, теплопроводность, температурная зависимость.

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках и при поддержке госзадания № 3.8326.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета/

Для цитирования: Попов П. А., Кузнецов С. В., Круговых А. А., Митрошенков Н. В., Балабанов С. С., Федоров П. П. Исследование теплопроводности PbS, CuFeS₂, ZnS. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 97–105. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Сульфиды представляют собой обширный класс соединений с полупроводниковым характером электропроводности [1]. Знание величины коэффициента теплопроводности необходимо для определения области применения твердотельного материала, в том числе в качестве термоэлектрика [2]. Особенность этой характеристики заключается в значительной вариабельности в зависимости от температуры, примесного состава и структурных особенностей материала. Существующие теоретические представления о процессах теплопереноса не позволяют делать надежные и точные априорные оценки теплопроводности, и единственным надежным методом ее определения является экспериментальный.

К настоящему времени известен ряд экспериментальных работ по исследованию теплопроводности пирита (FeS₂) [3], галенита (PbS) [4–9], халькопирита (CuFeS₂) [10–14], сульфида цинка [15–19]. Полученные в этих работах результаты широко варьируются как по абсолютной величине теплопроводности, так и по характеру ее температурной зависимости.

Целью настоящей работы является независимое исследование температурной зависимости теплопроводности природных минералов галенита и халькопирита (Уральский регион), а также синтетической керамики сульфида цинка.

2. Экспериментальная часть

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика изме-

рений описаны в [20]. Образцы PbS и CuFeS₂ имели размеры, близкие к 9×9×24 мм, см. рис. 1, 2, ZnS – 5×5×40 мм. Погрешность определения величины теплопроводности была не хуже ± 5 %.

Химический состав образцов контролировался рентгенофлуоресцентным методом на приборе «СУР-01 Реном». Анод рентгеновской трубки был медным, напряжение на ней 30 кВ, сила тока 4800 мкА. Использовался ванадиевый фильтр (100 мкм).

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-7 с кобальтовым анодом трубки ($\lambda_m = 1.79021 \text{ \AA}$).

Образец PbS был вырезан из однородного, монокристаллического куска минерала галенита (см. фото на рис. 1) массой около 0.5 кг. Исследование химического состава не выявило наличия примесей с точностью 0.01 вес. %. по отношению к Pb. Измеренное при комнатной температуре удельное сопротивление оказалось равным $\rho = 9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Это достаточно высокая величина, чтобы оцененную с использованием закона Видемана–Франца–Лоренца электронную составляющую теплопроводности $k_e < 1 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ можно было считать пренебрежимо малой по сравнению с экспериментально определенной.

Образец CuFeS₂ (см. фото на рис. 2) был вырезан из однородного монокристаллического куска халькопирита. Порошковая рентгеновская дифрактограмма этого образца приведена на рис. 3. Она практически идентична дифрактограммам, полученным в [13].

Результаты исследования химического состава образца халькопирита представлены в табл. 1. Пробы брались с различных участков образца.



Рис. 1. Фотография монолита галенита с вырезанной заготовкой образца



Рис. 2. Фотография монолита халькопирита с вырезанной заготовкой образца

Таблица 1. Содержание (вес. %) химических элементов в образце халькопирита

Элемент	Номер пробы			
	1	2	3	4
Fe	35.03	40.29	39.97	38.09
Cu	60.61	59.48	59.71	60.98
Zn	0.00	0.00	0.00	0.359
Ar	0.213	0.107	0.325	0.338
Mn	0.151	0.117	0.00	0.280

Можно видеть малое отклонение от однородности химического состава и невысокое содержание примесей. Удельное сопротивление и электронная составляющая теплопроводности при комнатной температуре были близкими к определенным для галенита.

Один из образцов сульфида цинка (ООО «ПромЛаб», г. Нижний Новгород, Россия) получен методом химического осаждения из газовой фазы по реакции паров цинка и сероводорода. Вырезанный образец для измерения теплопроводности имел размеры $5 \times 5 \times 40$ мм, его длинная ось была перпендикулярна направлению роста материала. Сульфид цинка квалификации FLIR-grade относится к особо чистым веществам (химическая чистота по примесям металлов 6N), его электропроводность, соответственно, очень мала. Средний размер зерна порядка 10 мкм, плотность более 99.99 % от теоретической. Материал предназначен для оптических приме-

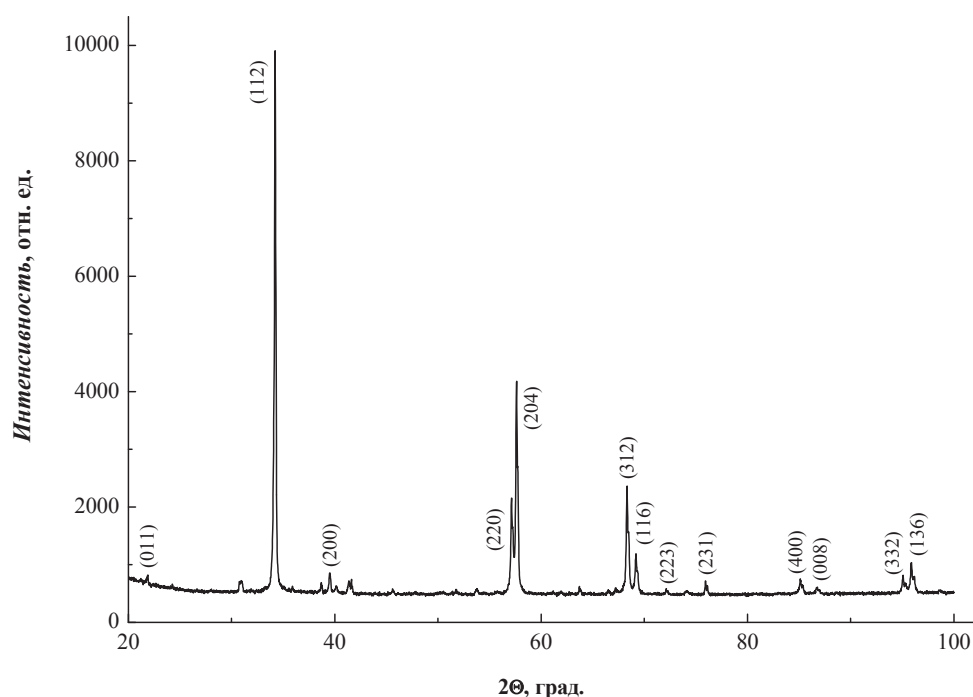
нений в ИК-технике и обладает прозрачностью в области 1–13 мкм. В видимом диапазоне ZnS рассеивает излучение, из-за присутствия наряду с кубической фазой сфалерита незначительного количества гексоганальной фазы вюрцита.

Второй образец сульфида цинка был предоставлен А. Г. Солдатовым (Минск, Беларусь, НПЦ по материаловедению). После изготовления для измерений он имел размеры $8 \times 6 \times 20$ мм. Электропроводность была пренебрежимо малой.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлен график температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ образца галенита. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные авторами других работ (координаты точек $k(T)$ получены методом оцифровки изображенных графиков).

Видно, что в области азотных температур наши значения $k(T)$ близки к полученным для одного из синтезированных кристаллических («few single crystals») образцов в [9]. Однако они значительно уступают данным [4]. Известно [21], что низкотемпературная теплопроводность особенно чувствительна к различного рода структурным особенностям материала. Важно отметить, что экстраполяция в область $T > 600$ К наших данных (пунктир на рис. 4 дает практическое совпадение с данными [5, 6]). Это позволяет оценивать последние как характерные для кристаллической матрицы PbS.

**Рис. 3.** Порошковая дифрактограмма образца халькопирита

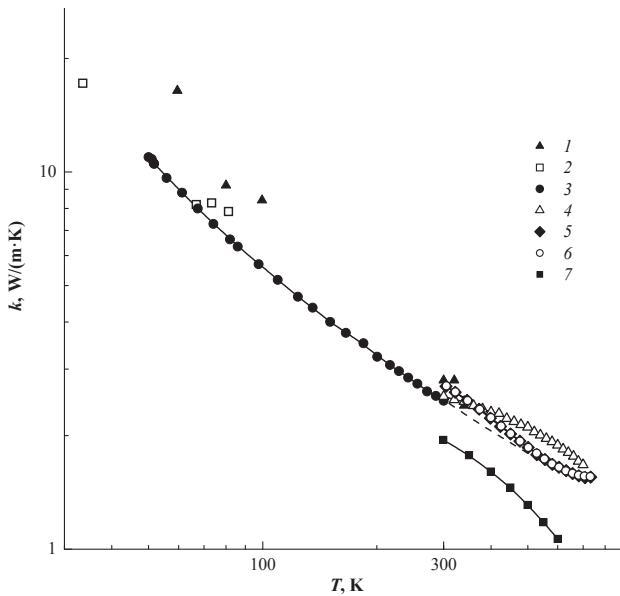


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности галенита: [4] (1), [9] (2), наши данные (3), [8] (4), [6] (5), [5] (6), [7] (7)

Кривая $k(T)$, полученная в [7], загибается вниз. И в области самых высоких температур при описании поведения теплопроводности функцией $k(T) \sim T^n$ значение параметра $n > 1.1$, что представляется сомнительным, особенно с учетом очень низких значений теплопроводности. В указанной работе теплопроводность определялась из температуропроводности с использованием температурной зависимости теплоемкости, рассчитанной из теории Дебая. Однако хорошо известно, что реальное поведение теплоемкости многих соединений существенно отличается от дебаевского. Действительно, как показано в [22, 4], теплоемкость PbS круто растет при повышении температуры до комнатной и продолжает расти вплоть до температуры плавления [23].

При определении поведения теплопроводности авторами [8] использовались собственные данные по теплоемкости, которые, на наш взгляд, вызывают сомнения. С этим обстоятельством мы связываем загибание вниз кривой $k(T)$, полученной в указанной работе.

На рис. 5 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в галените. Она определялась из дебаевского выражения

$$k = C \cdot v \cdot l / 3, \quad (1)$$

где C – теплоемкость единицы объема, v – средняя скорость распространения фононов (звука). Фононную модель теплопередачи условно мож-

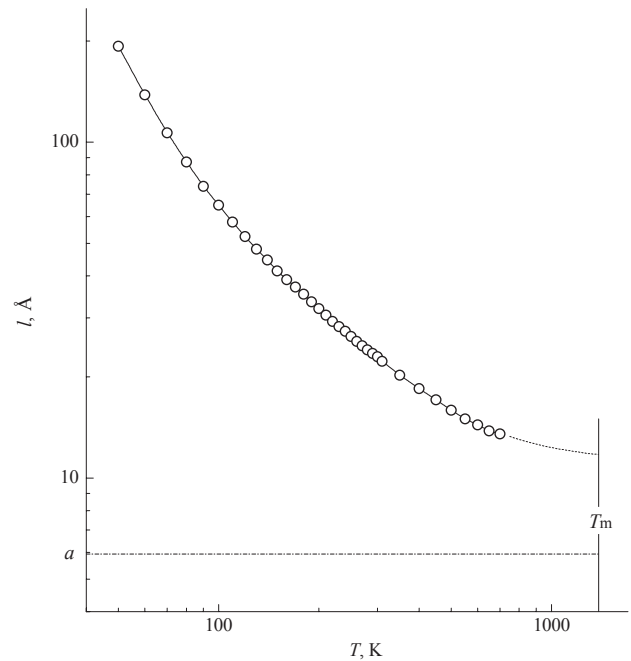


Рис. 5. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в PbS

но использовать не только для монокристаллов, но и для существенно разупорядоченных сред. При расчетах использовались наши данные по теплопроводности, их экстраполяция в область высоких температур, данные по теплоемкости из [4] и [23]. В качестве средней скорости звука была принята величина $v = 2040$ м/с из [5].

Можно видеть, что температурная зависимость $l(T)$ является сравнительно слабой. В интервале температур 50–300 К величина l изменяется только на один порядок. Такое поведение $l(T)$ свидетельствует о значительном проявлении фононного рассеяния, характерного для поликристаллического состояния материала. В области температуры плавления полученная экстраполяцией величина l в 2 раза превосходит параметр кристаллической ячейки PbS. Заметим, что для многих монокристаллов с различными матричным химическим составом и структурой минимальная величина l , определенная аналогичным образом, близка к параметру ячейки или сравнима со средним междоузельным расстоянием в кристалле [24, 25]. Объяснение полученного большого значения l_{\min} галенита представляется затруднительным. Как следует из уравнения (1), ограничения в выборе составляющих теплоемкости, эффективных для теплопереноса, могут привести лишь к увеличению рассчитываемых значений l . Отмечаемый в [5, 6] биполярный вклад в измеряемую теплопроводность PbS, в случае нашего образца с ма-

лым содержанием примесей должен быть пренебрежимо малым.

Результаты измерений теплопроводности халькопирита представлены на рис. 6. Для сравнения здесь же приведены данные других авторов (координаты точек $k(T)$ получены оцифровкой графиков на рисунках).

Видно, что имеющиеся в настоящее время сведения по теплопроводности халькопирита существенно различаются. Исследованный нами природный образец при температурах ниже комнатной имеет значительно более высокую теплопроводность (рис. 6, кривая 1), чем другие – синтезированные. С учетом малого содержания примесей это однозначно свидетельствует о меньшей степени разупорядоченности структуры. Температурное поведение нашего графика $k(T)$ близко к установленному в [12] (кривая 4).

Замедление убывания зависимости $k(T)$, выявленной в [11] (кривая 2), по-видимому, связано с нерешеточным вкладом в теплопроводность. В работе [13] исследовался образец халькопирита, синтезированный методом плавления-отжига-спекания (melting-annealing-sintering process), с атомным соотношением Fe/Cu, равным 1.005. Для расчета теплопроводности из измеренной температуропроводности использовалась теплоемкость, определенная по закону Дюлонга и Пти (Const(T)). На самом деле теплоемкость халькопирита с температурой растет. По данным [26] она близка к предельной величине $3R \times 4 = 100$ Дж/(моль·К) уже при комнатной температуре – далекой от температуры плавления – и продолжает круто расти. Эти данные хорошо согласуются с высокотемпературными, полученными в [27]. Возможно, в связи с этим график $k(T)$ авторов [13] (кривая 6 на нашем рис. 6) с выбранным масштабом имеет необычную форму, а именно круто загибается вниз. В области комнатной температуры показатель степени n в выражении $k(T) \sim T^{-n}$ больше единицы, а при самых высоких температурах $n > 2$.

Очень близкими к данным [13] являются результаты исследования теплопроводности образца с составом $\text{Cu}_{25.43}\text{Fe}_{25.66}\text{S}_{48.91}$ [14] (кривая 5). В данной работе авторы брали в расчет экспериментально определенную температурную зависимость теплоемкости. Но численные данные по теплоемкости в статье не приводятся.

Возможным вариантом объяснения сообщаемого в [13, 14] сильного снижения высокотемпературной теплопроводности является приближение к области температуры Нееля $T_N = 823$ К [28,29].

Авторами работы [10] исследовался поликристалл, не прошедший законченной процедуры отжига после синтеза. Стеклоподобный характер температурной зависимости теплопроводности (кривая 3) связывают с неомогенностью образца. Но расположение двух точек $k(T)$ вблизи комнатной температуры вызывает вопросы о возможных изменениях в экспериментальной методике или качестве образца, а также о виде возможного экстраполяционного участка графика в область повышенных температур.

На рис. 7 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов в исследованном нами образце халькопирита в соответствии с выражением (1). В расчет брались calorиметрические данные из [26,27]. В качестве средней скорости фононов была принята величина $v = 2867$ м/с, определенная в [13].

Замедление роста $l(T)$ при понижении температуры от $T = 100$ К демонстрирует проявление фонон-дефектного рассеяния. В области комнатной температуры величина $l(T)$ убывает быстро, а именно пропорционально $T^{-1.6}$. Экстраполяция графика в область температуры плавления CuFeS_2 дает величину l_{\min} , промежуточную меж-

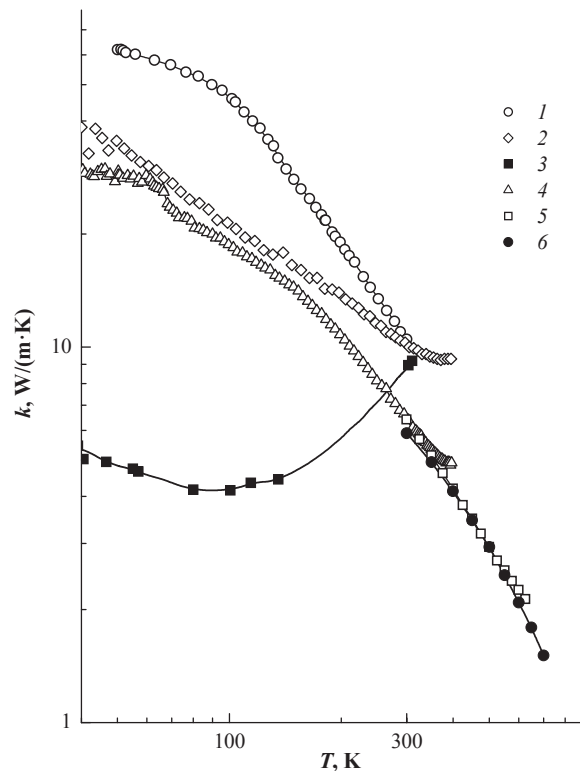


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности халькопирита: наши данные (1), [11] (2), [10] (3), [12] (4), [14] (5), [13] (6)

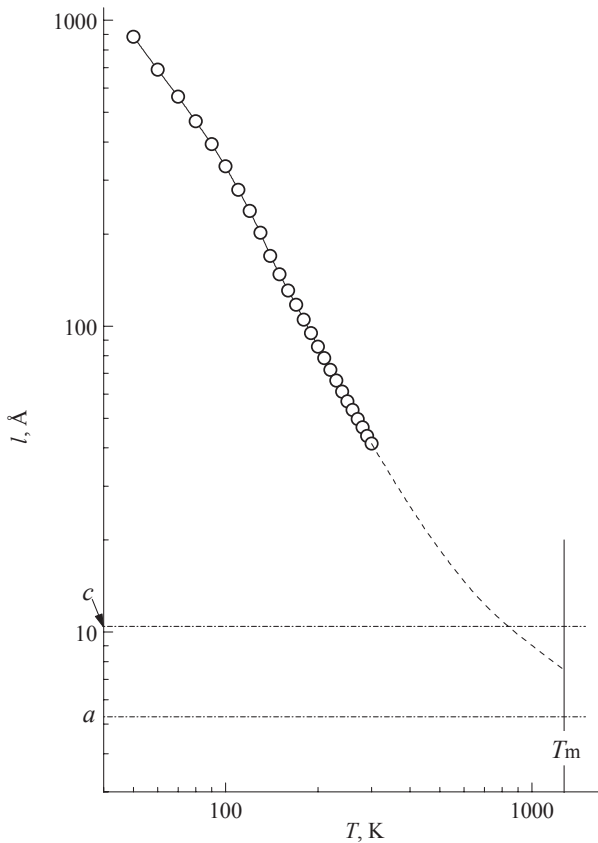


Рис. 7. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в халькопирите

ду значениями параметров a и c кристаллической решетки этого соединения.

Результаты измерения теплопроводности двух образцов ZnS представлены графически на рис. 8. Здесь же приведены данные по теплопроводности сульфида цинка других авторов (использовались численные данные [16,17], в остальных случаях координаты точек $k(T)$ получены оцифровкой кривых, представленных на рисунках в статьях).

Значительные различия приведенных графиков свидетельствуют о сильной чувствительности теплопроводности ZnS к примесному составу и структурным особенностям материала. Выше других расположены кривые $k(T)$ для монокристаллических образцов ZnS, исследованных в работах [15,18]. Исходя из несколько более высокой теплопроводности в области самых низких исследованных температур, можно утверждать, что образец Лугуевых [18] (рис. 8, кривая 1) имел более высокое совершенство структуры. Более того, поликристаллический образец ZnS [18] также демонстрирует (кривая 2) более высокую низкотемпературную теплопроводность, чем монокристалл Слэка [15] (кривая 3). В свя-

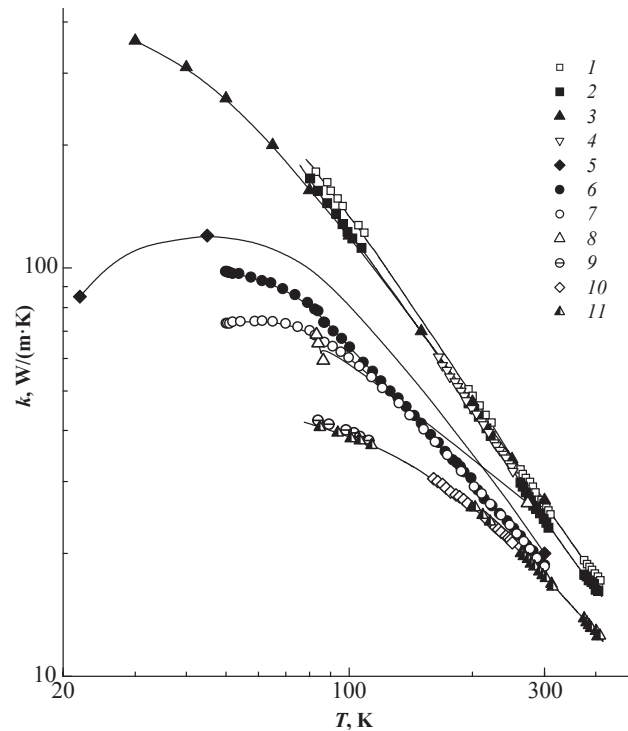


Рис. 8. Температурная зависимость теплопроводности ZnS: [18] (1), (2), (4), (9), (10), (11), [15] (3), [17] (5), наши данные (6) и (7), [16] (8)

зи с этим отметим, что фононное рассеяние на границах кристаллических зерен с кубической симметрией может быть несущественным даже при субатомных температурах [30]. В работе [16] объектом исследования был природный минерал сфалерита, с чем можно связать особенность полученной зависимости $k(T)$.

Что касается наших образцов, то их кривые $k(T)$ расположены между графиками для монокристалла, исследованного Крюгером [17] (кривая 5), и пористых поликристаллов из [18] (кривые 9, 10, 11). На полученных нами графиках $k(T)$ присутствуют признаки выхода их на низкотемпературный максимум. Известно, что с увеличением дефектности структуры этот максимум снижается и смещается обычно в сторону более высоких температур [21].

Меньшую низкотемпературную теплопроводность образца производства ООО «ПромЛаб» (кривая 7), с учетом его химической чистоты, можно объяснить фононным рассеянием вследствие присутствия в нем гексоганальной фазы вюрцита.

На рис. 9 изображен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в этом образце. В расчет брались calorиметрические данные из [31], в качестве средней скорости звука была принята величи-

на $v = 2.86$ км/с, рассчитанная с использованием упругих модулей из [32].

Видно, что в интервале температур 100–300 К полученная зависимость удовлетворительно описывается степенной функцией $T^{-1.61}$. При этом в области комнатной температуры значение l остается значительным (~ 102 Å). Заметим, что это в 2 раза меньше определенной в [18] другим способом величины l при условии различия в теплопроводности только в ~ 1.5 раза. Экстраполяция нашего графика $l(T)$ в область температуры плавления ZnS дает величину l_{\min} , почти в 4 раза превышающую параметр решетки a . Эта обстоятельство указывает, по-видимому, на особенности фонов-фононного взаимодействия в данном соединении.

Данные табл. 2 демонстрируют резкое различие в величинах коэффициента теплопроводности исследованных соединений. Следует отметить высокую величину теплопроводности халькопирита, которая свидетельствует об упорядоченном расположении катионов в решетке. Привлекают внимание очень низкие величины теплопроводности галенита, необычные для соединения с простой решеткой (типа хлорида натрия). Это обстоятельство привлекает внимание для разработки термоэлектрических материалов. Высокая теплопроводность сульфида цинка благоприятствует его использованию в фотонике.

4. Заключение

Таким образом, получены экспериментальные данные, существенно дополняющие представления о теплопроводности природных минералов халькопирита и галенита, а также синтетической керамики сульфида цинка. Эти данные свидетельствуют о принципиальной перспективности природных источников сырья для приборостроения. Низкая теплопроводность галенита благоприятна для термоэлектрических приложений этого материала. С другой стороны, выявлена широкая вариабельность коэффици-

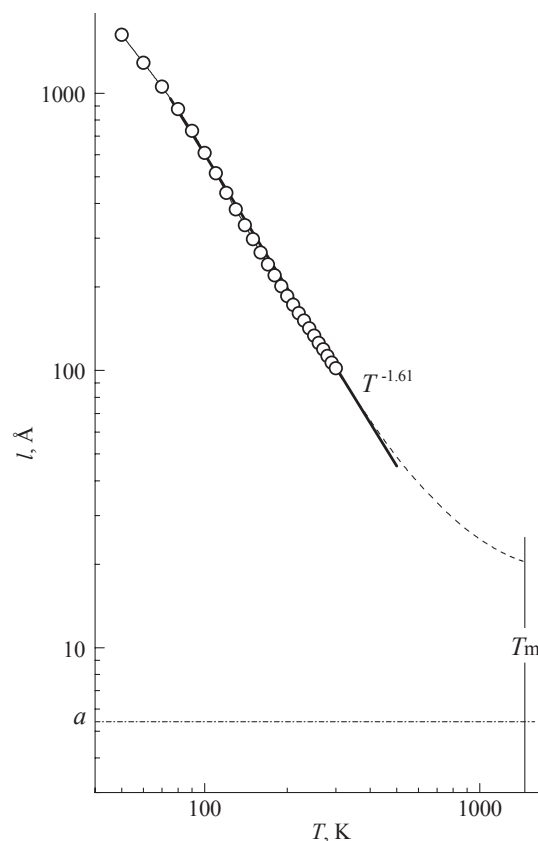


Рис. 9. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в образце ZnS

ента теплопроводности этих соединений в зависимости от состояния материала. В дальнейшем планируется расширение исследований теплопроводности природных минералов сульфидов из различных месторождений.

Благодарности

Авторы благодарят А. Г. Солдатову за предоставление образца ZnS для исследований.

Конфликт интересов

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

Таблица 2. Значения теплопроводности исследованных сульфидов при различных температурах

T, К	PbS	CuFeS ₂	ZnS «ПромЛаб»	ZnS (Минск)	FeS ₂ [3]
50	10.9	62	73.2	98	900
100	5.6	46.5	60.0	64	207
150	4.02	27.8	40.9	41.6	106
200	3.27	18.8	29.5	30.0	73
250	2.79	13.6	23.1	23.3	58
300	2.48	10.5	18.6	18.8	48

Список литературы

1. 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;20(3):452–459. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>
2. Иоффе А. Ф., Иоффе А. В. Теплопроводность твердых растворов полупроводников. *ФТТ*. 1960; 2(5): 781–792. Режим доступа: <http://books.e-heritage.ru/book/10085074>
3. Попов П. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В. Теплопроводность кристаллов пирита FeS₂ в интервале температур 50–300 К. *Кристаллография*. 2013;58(2): 314–316. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023476113020227>
4. Wei L., Chen J.-F., He Q.-Y., Teng W. Study of lattice thermal conductivity of PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;584: 381–384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.081>
5. Pei Y.-l., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;514: 40–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.036>
6. Zhao L. D., Lo Sh., He J., Li H., Biswas K, Androulakis J., Wu C.-I., Hogan T. P., Chung D.-Y., Dravid V. P., Kanatzidis M. G. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133: 20476–20487. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja208658w>
7. Zhang H., Wang H., Zhu H., Li H., Su T., Li Sh., Hu M., Fan H. Hydrothermal synthesis and thermoelectric properties of PbS. *Materials Science-Poland*. 2016;34(4): 754–759 DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0098>
8. El-Sharkawy A. A., Abou El-Azm A. M., Kenawy M. I., Hillal A. S., Abu-Basha H. M. Thermophysical properties of polycrystalline PbS, PbSe, and PbTe in the temperature range 300–700 K. *Int. J. Thermophys.* 1983;4(3): 261–269. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00502357>
9. Greig D. Thermoelectricity and thermal conductivity in the lead sulfide group of semiconductors. *Phys. Rev.* 1960;120(2): 358–365. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.358>
10. Попов В. В., Кижаев С. Ф., Рудь Ю. В. Магнитные и тепловые свойства CuFeS₂ при низких температурах. *ФТТ*. 2011;53(1): 70–74. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1283>
11. Tsujii N., Mori T. High thermoelectric power factor in a carrier-doped magnetic semiconductor CuFeS₂. *Appl. Phys. Express*. 2013;6(4): 043001–4. DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.6.043001>
12. Tsujii N. Possible enhancement of thermoelectric properties by use of a magnetic semiconductor: carrier-doped chalcopyrite Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂. *J. Electron. Mater.* 2013;42(7): 1974–1977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2485-3>
13. Li Y., Zhang T., Qin Y., Day T., Snyder G.J., Shi X., Chen L. Thermoelectric transport properties of diamond-like Cu_{1-x}Fe_{1+x}S₂ tetrahedral compounds. *Journal of Applied Physics*. 2014;116: 203705–8. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4902849>
14. Xie H., Su X., Yan Y., Liu W., Chen L., Fu J., Yang J., Uher C., Tang X. Thermoelectric performance of CuFeS_{2+x} composites prepared by rapid thermal explosion. *NPG Asia Mater.* 2017;9: e390(12). DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2017.80>
15. Slack G. A. Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe²⁺ Impurities. *Physical Review*. 1972;6(10): 3791–3800. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.3791>
16. Eucken A., Kuhn G. New Measurement of heat of conductivity of solid crystalline substances at 0° and –190 °C. *Z. Physik. Chem. A*. 1928;134(1): 193–219. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1928-13416>
17. Krüger R. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität von ZnS und CdS im Temperaturbereich von 20 K bis 300 K. *Thesis*. Technische Universität Berlin; 1969. 93 p. (in German).
18. Лугуева Н. В., Лугуев С. М. Влияние особенностей структуры на теплопроводность поликристаллического сульфида цинка. *ФТТ*. 2002;44(2): 251–256. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39377>
19. Лугуева Н. В., Лугуев С. М. Влияние дефектов структуры на теплопроводность поликристаллов ZnS, ZnSe, CdTe. *ТВТ*. 2004;42(1): 58–63. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_17703022_31991555.PDF
20. Popov P. A., Sidorov A. A., Kul'chenkov E. A., Anishchenko A. M., Avetisov I. Sh., Sorokin N. I., Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF₂ single crystal. *Ionics*. 2017;23(1): 233–239. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
21. Берман П. *Теплопроводность твердых тел*. М.: Мир; 1979. 286 с. (Berman R., *Thermal Conduction in Solids*, Oxford: Clarendon; 1976. 193 p.)
22. Parkinson D. H., Quarrington J. E. The molar heats of lead sulphide, selenide and telluride in the temperature range 20°K to 260°K. *Proceedings of the Physical Society. Section A*. 1954;67(7): 569–579. DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1298/67/7/301>
23. Blachnik R., Igel R. Thermodynamische eigenschaften von IV–VI-verbindungen: bleichalkogenide/thermodynamic properties of IV–VI-compounds: Leadchalcogenides. *Z. Naturforsch.* 1974;29B: 625–629. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1974-9-1012>
24. Попов П. А., Матовников А. В., Моисеев Н. В., Бучинская И. И., Каримов Д. Н., Сорокин Н. И., Сульянова Е. А., Соболев Б. П., Крутов М. А. Тепло-

физические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$. *Кристаллография*. 2015;60(1): 111–115. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023476115010178>

25. Попов П. А. Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов. *Дисс. ... док. ф.-м. н. М.: МГТУ им. Баумана*; 2015. 532 с. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_25834920_35812051.pdf

26. Robie R. A., Wiggins L. B., Barton P. B., Hemingway B. S. Low-temperature heat capacity and entropy of chalcopyrite (CuFeS_2): estimates of the standard molar enthalpy and Gibbs free energy of formation of chalcopyrite and bornite (Cu_5FeS_4). *J. Chem. Thermodynamics*. 1985;17(5): 481–488. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90147-8)

27. Pankratz L. B., King, E. G. *High-temperature enthalpies and entropies of chalcopyrite and bornite*. U.S. Bur. Mines: Rep Investig 7435: 1–10.

28. Berthebaud D., Lebedev O. I., Maignan A. Thermoelectric properties of n-type cobalt doped chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$ and p-type eskebornite CuFeSe_2 . *J. Materiomics*. 2015;1(1): 68–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.007>

29. Sato K., Harada Y., Taguchi M., Shin S., Fujimori A. Characterization of Fe 3d states in CuFeS_2 by resonant X-ray emission spectroscopy. *Phys. Stat. Solid. A*. 2009;206: 1096–1100. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200881196>

30. Попов П. А., Дукельский К. В., Миронов И. А., Смирнов А. Н., Смолянский П. Л., Федоров П. П., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность оптической керамики CaF_2 . *Докл. РАН*. 2007;412(2): 185–187. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_9483974_92956063.pdf

31. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат; 1976. 1008 с.

32. Khenata R., Bouhemadou A., Sahnoun M., Reshak A.H., Baltache H., M. Rabah M. Elastic, electronic and optical properties of ZnS , ZnSe and ZnTe under pressure. *Computational Materials Science*. 2006;38(1): 29–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.01.013>

Информация об авторах

Попов Павел Аркадьевич, д. ф.- м. н., профессор, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: tfbgubry@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., заведующий кафедрой химии, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: passivoxid@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6885-6433>.

Круговых Александр Андреевич, аспирант, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: aleksander,kru@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3063-4552>.

Митрошенков Николай Васильевич, к. ф.- м. н., старший преподаватель, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация; e-mail: weerm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4418-9613>.

Балабанов Станислав Сергеевич, к. х. н., в. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: balabanov@ihps,nnov.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1920-9894>.

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, главный научный сотрудник Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2534>

Поступила в редакцию 02.02.2020

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 537.226

Фазовые равновесия в системе Sn–As–Sb при концентрации олова менее 50 мол.%

©2020 Т. П. Сушкова[✉], Г. В. Семенова, А. В. Шевелюхина, С. В. Канькин, Е. Ю. Проскурина, А. В. Нерушев

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

Аннотация

Сплавы на основе олова и сурьмы, в том числе SnSb и некоторые другие соединения типа $A^{IV}B^V$, применяются для изготовления анодов Li^+ - и Na^+ -ионных батарей. Использование многокомпонентных твердых растворов позволяет варьировать свойства материала и улучшать технические характеристики анодов. В литературе очень мало информации о твердофазной растворимости в системе Sn–As–Sb, фазовая диаграмма этой системы не изучена. Цель работы заключалась в исследовании политермических сечений SnAs–Sb и SnAs–SnSb с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построении схемы фазовых равновесий в системе Sn–As–Sb в области концентраций олова менее 50 мол.%.

Сплавы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb получали из предварительно синтезированных бинарных соединений, подвергали гомогенизирующему отжигу и исследовали с помощью методов дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) порошкообразных образцов.

Результаты РФА показали, что все исследованные сплавы представляют собой гетерофазную смесь твердых растворов (SnAs), (SnSb) и α' , где α' – твердый раствор олова в фазе $As_{1-x}Sb_x$. Протяженность твердых растворов на основе бинарных соединений при комнатной температуре менее 10 мол.%. Для нескольких сплавов двух разрезов методом ДТА установлена одинаковая температура начала первого эндотермического эффекта (393 ± 2 °C), которая отвечает протеканию перитектического процесса с участием указанных выше фаз: $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$.

Методом ДТА с учетом данных РФА построены T - x диаграммы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb. Установлены координаты инвариантного перитектического равновесия $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$; предложена схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Sb в области концентраций олова менее 50 мол.%. Для построения полной схемы фазовых равновесий в тройной системе необходимо дальнейшее исследование разрезов SnAs– Sn_4Sb_3 и Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 .

Ключевые слова: система Sn–As–Sb, твердые растворы, фазовые равновесия.

Для цитирования: Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Шевелюхина А. В., Канькин С. В., Проскурина Е. Ю., Нерушев А. В. Фазовые равновесия в системе Sn–As–Sb при концентрации олова менее 50 мол.%. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 106–115. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2534>

1. Введение

Развитие современных технологий стимулирует исследования в области разработки новых высокоэнергоемких, надежных и долговечных устройств для преобразования и хранения энергии. Многообещающей альтернативой широко применяемым литий-ионным батареям являются натрий- и калий-ионные аккумуляторы,

благодаря большей распространенности соединений натрия и калия в природе, большей экологичности и более низкой стоимости [1–3]. Однако сравнительно низкая плотность энергии и недостаточная циклическая стабильность ограничивают их коммерческое применение [2, 4]. Разработка высокопроизводительных электродных материалов является одним из ключевых вопросов для создания щелочных ионных батарей нового поколения.

✉ Сушкова Татьяна Павловна, e-mail: sushtp@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Аноды на основе сплавов, включающих Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, активно тестируются в последние годы [2, 4–22]. Одним из лучших материалов для изготовления анодов для Li^+ -ионных аккумуляторов (и перспективным для Na^+ -ионных) является интерметаллическое соединение SnSb [4–10]. Этому способствуют два обстоятельства: во-первых, SnSb состоит из двух активных компонентов, взаимодействующих с литием, и в процессах высвобождения и обратного захвата ионов лития участвуют две литийсодержащие фазы. При этом увеличение объема, вызванное образованием более стабильного соединения лития с сурьмой Li_3Sb , компенсируется уменьшением объема за счет выделения пластичного олова, что позволяет избежать значительного изменения объема и разрушения материала анода [5–7]. Во-вторых, фаза SnSb обладает слоистой кристаллической структурой (ромбоэдрическая решетка, группа симметрии $R\text{-}3m$) [23, 24], что позволяет легко интеркалировать ионы щелочного металла в межслоевое пространство.

Слоистую структуру имеют и некоторые другие соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{V}}$ [25–27], которые также апробируются в роли анодных или интеркалирующих материалов [11–22, 28]. Например, фосфид олова Sn_4P_3 обладает такой же кристаллической решеткой [26], как и SnSb , и является одним из лучших материалов для изготовления анодов Li^+ - и Na^+ -ионных батарей [11–16].

Один из возможных путей улучшения технических характеристик анодов – увеличение числа компонентов системы, применение не индивидуальных соединений, а твердых растворов на их основе. За счет варьирования состава твердого раствора можно существенно расширить диапазон функциональных характеристик материала. Это определяет актуальность исследования характера фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В системе Sn-As-Sb установлено формирование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-Sn}_4\text{As}_3$ и ограниченных твердых растворов замещения на основе SnAs и SnP_3 [29–32]. С учетом того, что соединения Sn_4P_3 , Sn_4As_3 , Sn_4Sb_3 и SnSb имеют одинаковую кристаллическую решетку [24–26], фосфор, мышьяк и сурьма являются электронными аналогами, а размеры атомов As и Sb не сильно отличаются (в системе As-Sb наблюдается неограниченная растворимость [33]), можно ожидать формирование трехкомпонентных твердых растворов и в системе Sn-As-Sb .

Фазовая диаграмма этой системы изучена очень мало. Авторы обзора [34] отмечают, что

в самом раннем исследовании (1919 г.) было высказано предположение о формировании тройного соединения, но его кристаллическая структура не была определена; в более поздних работах образование тройного соединения не было подтверждено, но указывалось на обширную растворимость между ромбоэдрическим SnSb и кубическим SnAs . Таким образом, исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Sn-As-Sb является актуальным.

В бинарных системах, ограничивающих тройную систему Sn-As-Sb , существуют четыре химических соединения. Арсенид состава Sn_4As_3 разлагается перитектически, SnAs плавится конгруэнтно [35]. О составе и структуре двух промежуточных фаз в системе Sn-Sb до сих пор нет единого мнения; все имеющиеся в литературе версии фазовой диаграммы Sn-Sb подробно проанализированы в обзоре [23]. В нашей работе мы опирались на фазовую диаграмму, построенную авторами [24] на основе очень тщательного эксперимента с использованием комплекса современных методов исследования. Согласно [24], SnSb и Sn_4Sb_3 являются инконгруэнтно плавящимися фазами с широкими областями гомогенности.

Цель настоящей работы заключалась в изучении политермических разрезов SnAs-Sb и SnAs-SnSb с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА) и построении схемы фазовых равновесий в системе Sn-As-Sb в области концентраций олова менее 50 мол. %.

2. Экспериментальная часть

Сплавы, составы которых соответствуют политермическим разрезам SnAs-Sb и SnAs-SnSb , получали в два этапа, предварительно синтезируя бинарные фазы прямым сплавлением простых веществ: олова марки Sn-5N (99.999 %), мышьяка As-5N (99.9997 %) и сурьмы Sb-000 (99.99 %). Мышьяк предварительно очищали от оксидов сублимацией в вакууме. Для взятия навесок использовали электронные весы AR2140 (погрешность $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г). Сплавы синтезировали в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Трехкомпонентные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 300 °C в течение 150 ч. Охлаждение – в режиме остывания печи.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии $\Theta\text{-}\Theta$ с фоку-

сировкой по Бреггу–Брентано. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом со следующими характеристиками: максимальная мощность – 2200 Вт; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0.1541$ нм; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0.1544$ нм. При съемке дифрактограмм шаг составлял 0.04° , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы Картотеки дифракции на порошках Международного центра дифракционных данных (ICDD PDF-2, 2012).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 град/мин, используя хромель-алюмелевые термопары. Обработка оцифрованного сигнала термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». В качестве эталона применяли прокаленный оксид алюминия, помещенный в кварцевый вакуумированный сосуд Степанова примерно такого же объема как сосуды с исследуемыми веществами.

В качестве реперов для калибровки установки были взяты простые вещества: олово (232.1°C), теллур (449.7°C) и сурьма (630.9°C) [36]. Погрешность определения температуры не превышала $\pm 2^\circ$. Так как сплавы исследуемой системы склонны к значительному переохлаждению, температуру фазовых превращений определяли по кривым нагревания.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы некоторых сплавов политермического разреза SnAs–Sb. При малом содержании сурьмы в

образцах на дифрактограммах наблюдаются рефлексы трех фаз: твердых растворов на основе моноарсенида олова (SnAs), моноарсенида сурьмы (SnSb) и твердого раствора олова в фазе $\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x(\alpha')$. Так как сплав, содержащий 10 мол.% Sb, не был однофазным (рис. 1а), можно заключить, что вдоль разреза SnAs–Sb протяженность твердого раствора на основе моноарсенида олова при комнатной температуре менее 10 мол.%.

Смещение рефлексов при изменении состава сплавов указывает на формирование твердого раствора на основе SnAs, что более наглядно можно проследить по увеличению межплоскостных расстояний и параметра кубической решетки (табл. 1). Для образцов, в составе которых более 50 мол.% сурьмы, рефлексов (SnAs) мало и они имеют крайне низкую интенсивность, так как в этих сплавах (SnAs) образуется лишь в процессах вторичной либо третичной кристаллизации, и его количество очень мало.

Линии, соответствующие твердому раствору (SnSb), смещенные в сторону больших углов в результате замещения атомов сурьмы на меньшие по размеру атомы мышьяка, присутствуют на дифрактограммах всех образцов.

Для всех сплавов линия со 100 %-ной интенсивностью принадлежит твердому раствору α' . Количество рефлексов этой фазы увеличивается по мере повышения содержания сурьмы в сплавах. Значительное смещение линий при изменении состава образцов указывает на сильное изменение состава этой фазы, что связано с изменением направления коннод, соединяющих точку расплава и состав кристаллизующейся из него α' -фазы.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d , нм) и параметр решетки (a , нм) твердого раствора на основе SnAs, присутствующего в сплавах разреза SnAs–Sb

SnAs		Состав (мол. д. Sb) сплавов разреза SnAs–Sb				
hkl	d	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
111	0.3306	0.3308				
200	0.2862	0.2869				
220	0.2024	0.2042	0.2054	0.2045	0.2045	
311	0.1726	0.1730	0.1749	0.1752		
222	0.1652	0.1655		0.1686		
400	0.1431	0.1433	0.1470		0.1473	0.1474
331	0.1312	0.1319	0.1332	0.1332	0.1332	0.1349
420	0.1280	0.1281		0.1299		
422	0.1168	0.1170	0.1198	0.1198	0.1196	
511	0.1101	0.1102	0.1113	0.1134		
Параметр решетки, a	0.5725	0.5735	0.5799	0.5824	0.5900	0.5977

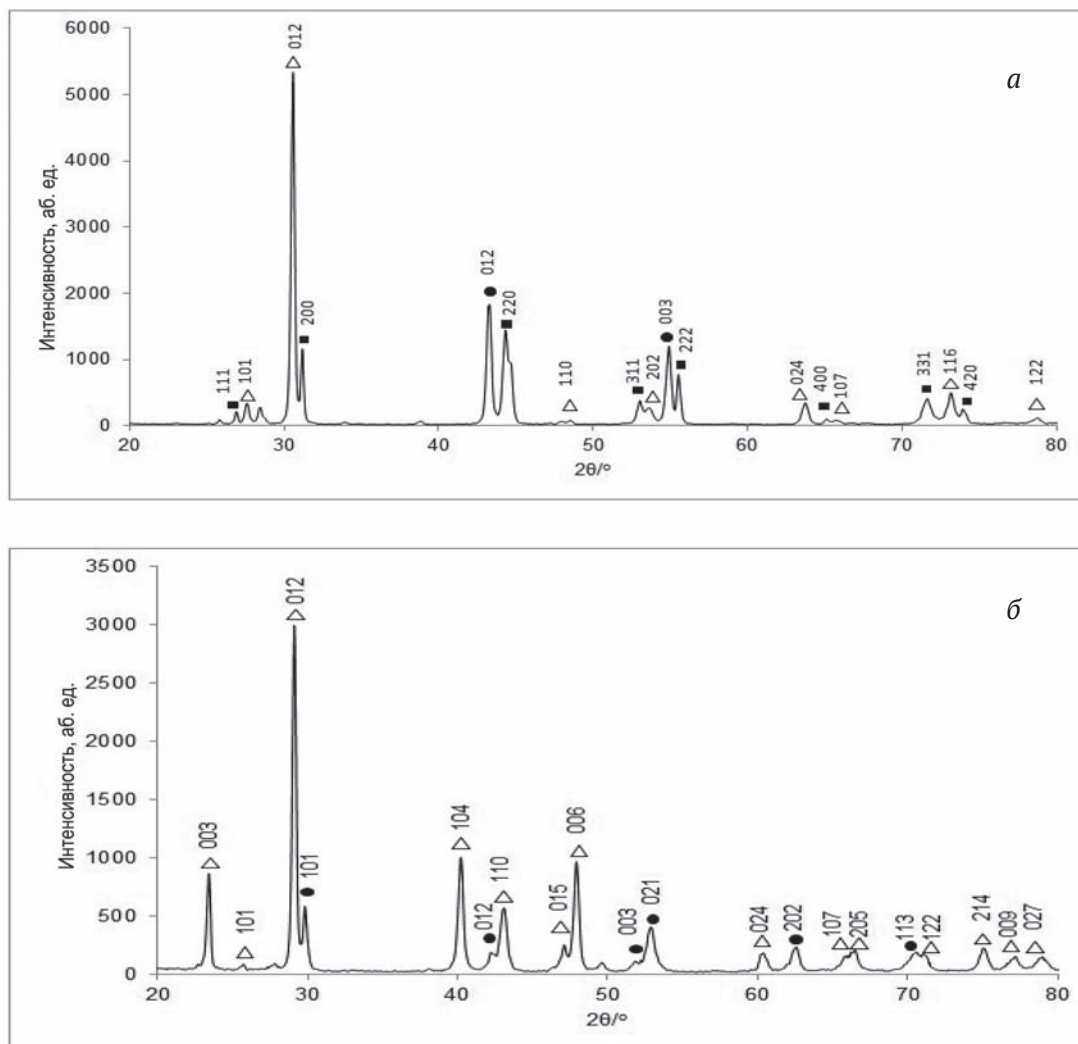


Рис. 1. Диффрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–Sb: а – 0.10, б – 0.70 мол.д. Sb. Обозначения: ● – (SnSb), ■ – (SnAs), Δ – α'

Исследование второго политермического разреза SnAs–SnSb методом РФА показало, что в образцах также присутствуют три твердых раствора: (SnAs), (SnSb) и α' (рис. 2). Рефлексы (SnAs) доминируют в образцах, содержащих менее 20 мол.% SnSb (рис. 2а), затем их интенсивность и количество уменьшаются, и наиболее интенсивные линии принадлежат твердому раствору (SnSb) (рис. 2б). В табл. 2 приведены результаты расчета параметра решетки твердого раствора на основе моноарсенида олова. Оценить состав твердого раствора по закону Вегарда невозможно, так как SnAs и SnSb обладают кристаллическими решетками разного типа.

Рефлексы фазы α' наблюдаются на диффрактограммах всех образцов, но их количество и интенсивность относительно невелики. Судя по отсутствию однофазных сплавов, твердофазная

растворимость вдоль разреза SnAs–SnSb при комнатной температуре менее 5 мол.%.

По данным дифференциального термического анализа для нескольких образцов изученных разрезов была зафиксирована примерно одинаковая температура первого эндотермического эффекта 393 ± 2 °C (рис. 3). Для правильной интерпретации экспериментальных данных ДТА и построения T - x диаграмм разрезов необходимо рассмотреть пути кристаллизации сплавов.

На рис. 4 представлена развертка T - x -у проекции диаграммы тройной системы с ограничивающими ее бинарными системами. Политермический разрез SnAs–Sb пересекает два поля первичной кристаллизации: твердого раствора на основе SnAs и твердого раствора α' . У сплавов, составы которых соответствуют отрезку ab , первичная кристаллизация соответствует процессу $L \leftrightarrow$ (SnAs); вторичная кристал-

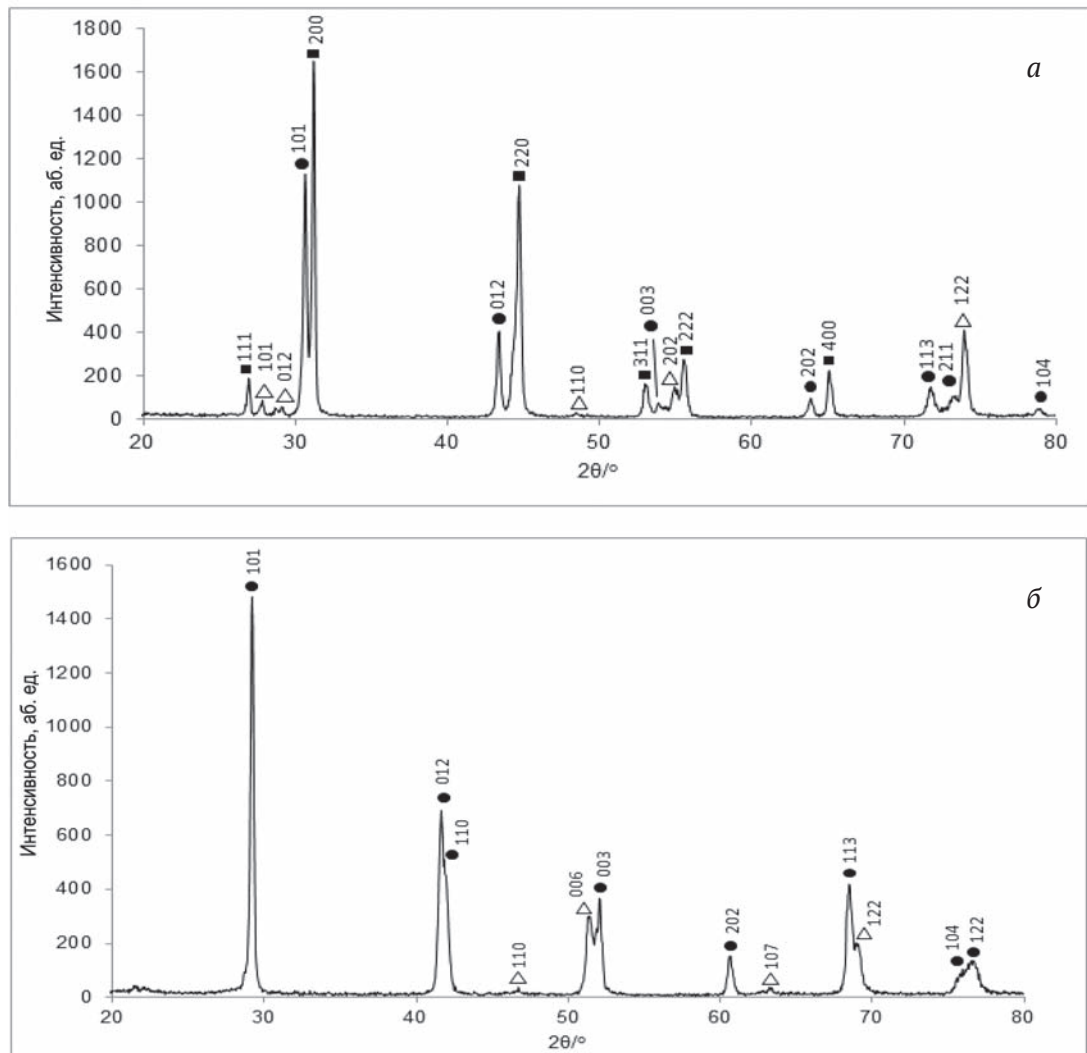


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–SnSb: а – 0.05; б – 0.90 мол.д. SnSb. Обозначения: ● – (SnSb), ■ – (SnAs), Δ – α'

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d , Å) и параметр решетки (a , Å) твердого раствора на основе SnAs, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SnSb

SnAs		Состав (мол. д. SnSb) сплавов разреза SnAs – SnSb					
hkl	d	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60
111	0.3306	0.3306	0.3306				
200	0.2862	0.2865	0.2866	0.2876			
220	0.2024	0.2026	0.2029	0.2028	0.2040	0.2043	
311	0.1726	0.1728		0.1729	0.1740	0.1753	0.1758
222	0.1652	0.1654	0.1654			0.1680	0.1687
400	0.1431	0.1433	0.1434	0.1437	0.1437	0.1439	
331	0.1313	0.1316	0.1317				
Параметр решетки, a	0.5725	0.5730	0.5732	0.5742	0.5780	0.5829	0.5909

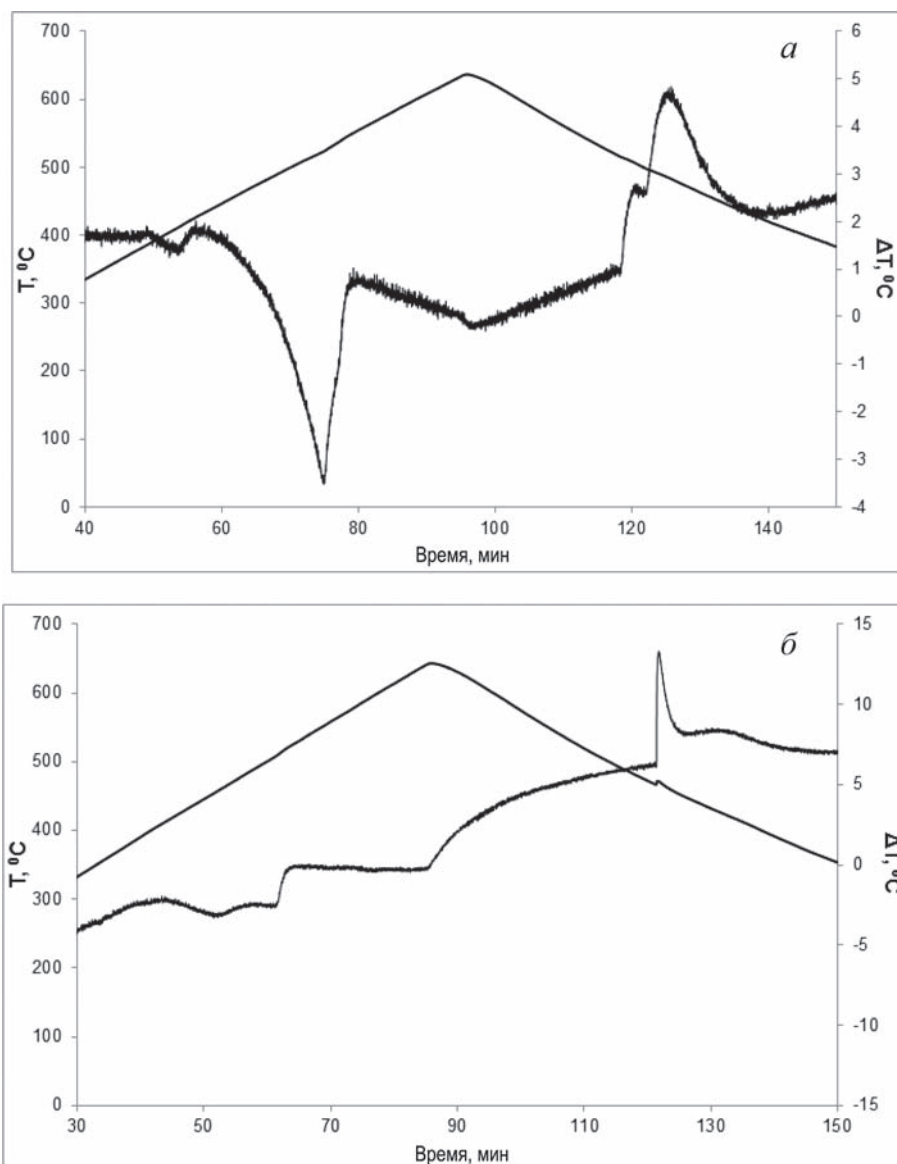


Рис. 3. Термограммы сплавов $(\text{SnAs})_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ (а) и $(\text{SnAs})_{0.4}(\text{SnSb})_{0.6}$ (б)

лизация идет вдоль линии e_1U_1 ($L \leftrightarrow (\text{SnAs}) + \alpha'$); заканчивается процесс кристаллизации в точке U_1 . У сплавов, составы которых лежат на отрезке bc , первично кристаллизуется твердый раствор α' (его состав у разных сплавов неодинаков); затем фигуративная точка расплава попадает либо на кривую e_1U_1 , либо на кривую p_2U_1 , вдоль которой протекает перитектический процесс $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnSb})$. У одного из составов вторичная кристаллизация отсутствует, после первичной кристаллизации фигуративная точка попадает сразу в т. U_1 .

Таким образом, для всех сплавов разреза SnAs-Sb кристаллизация завершается в т. U_1 , которая лежит за пределами трапеции As-SnAs-

SnSb-Sb . Именно этой точке отвечает температура 393 ± 2 °С, при которой будет осуществляться перитектическое превращение $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$. На T - x диаграммах политермических разрезов (рис. 5) точке U_1 соответствует горизонталь, ниже которой находятся только твердые фазы.

Политермический разрез SnAs-SnSb также пересекает поля первичной кристаллизации твердых растворов (SnAs) и α' . Последовательность процессов кристаллизации сплавов, составы которых принадлежат отрезкам ad и df такая же, как у сплавов отрезков av и vc на разрезе SnAs-Sb соответственно. T - x диаграмма разреза SnAs-SnSb представлена на рис. 5б. Вторая

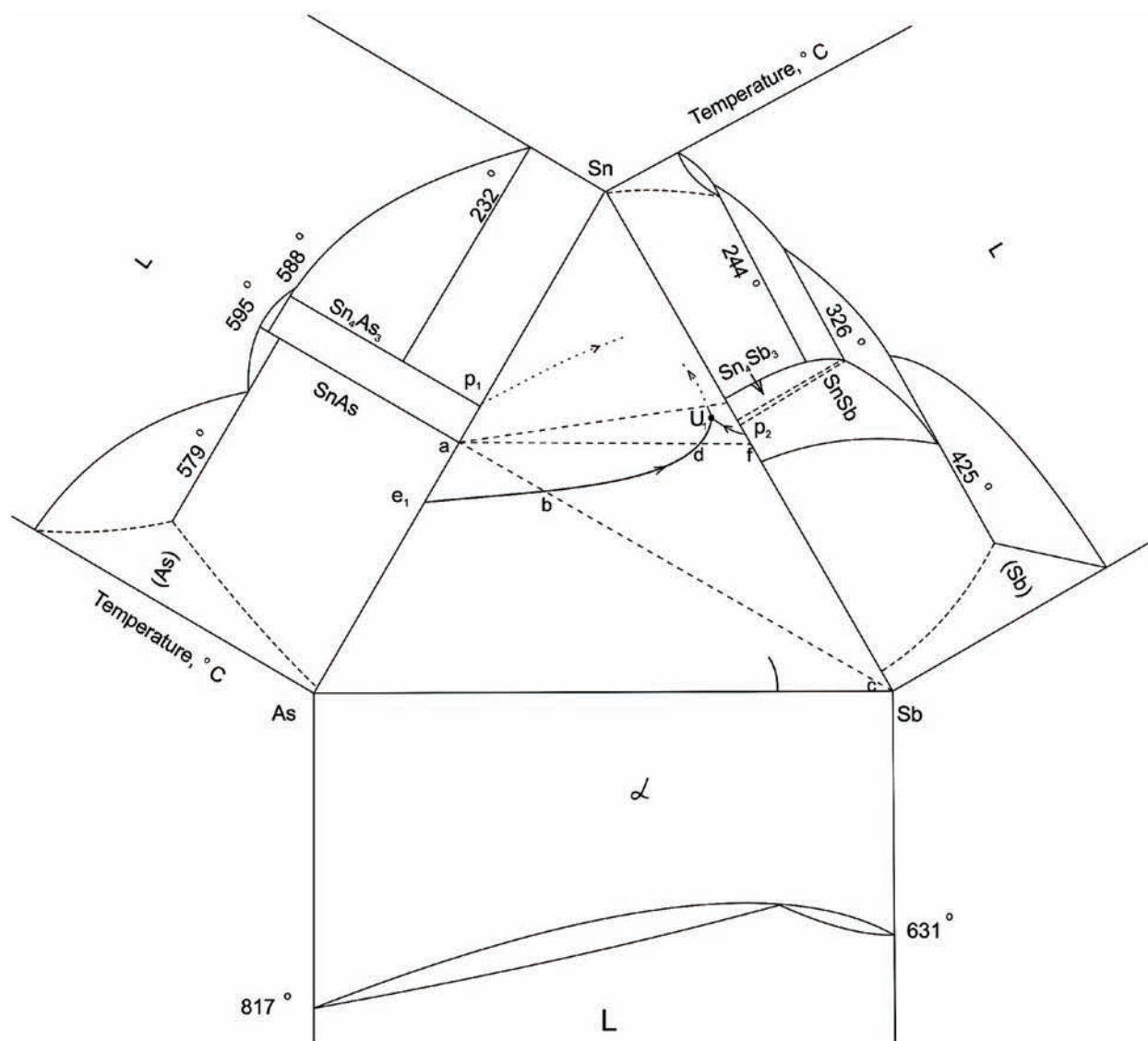


Рис. 4. Схема фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–Sb

горизонталь при температуре 408 ± 2 °C обусловлена тем, что после первичной кристаллизации (SnAs) фигуративная точка расплава попадает в одну и ту же точку (т. *d*) моновариантной кривой e_1U_1 , и вторичная кристаллизация у нескольких сплавов начинается при одной и той же температуре.

Пересечение ветвей ликвидуса на T - x диаграммах разрезов (рис. 5б) соответствует точкам *b* и *d* на кривой e_1U_1 (рис. 4). Таким образом, экспериментальные данные ДТА позволяют установить координаты линии моновариантного равновесия e_1U_1 . Эта кривая пересекает разрез SnAs–Sb при температуре 500 ± 2 °C и составе $(\text{SnAs})_{0.70}\text{Sb}_{0.30}$, а разрез SnAs–SnSb – при температуре 408 ± 2 °C и составе $(\text{SnAs})_{0.10}(\text{SnSb})_{0.90}$.

Из точки U_1 (рис. 4) выходит линия, разделяющая поля первичной кристаллизации фаз (SnAs) и (SnSb), вдоль которой осуществляется эвтектический процесс $L \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$. Этот процесс должен заканчиваться в точке четырехфазного равновесия, характер которого невозможно установить без исследования политермических разрезов $\text{SnAs} - \text{Sn}_4\text{Sb}_3$ и $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_4\text{Sb}_3$.

Если предположить, что между Sn_4As_3 и Sn_4Sb_3 образуется непрерывный твердый раствор (а это весьма вероятно, учитывая одинаковую кристаллическую структуру и небольшую разницу параметров решетки), то вторая точка четырехфазного равновесия U_2 будет соответствовать перитектическому процессу $L + (\text{SnAs}) \leftrightarrow (\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{Sb}_3)_x + (\text{SnSb})$.

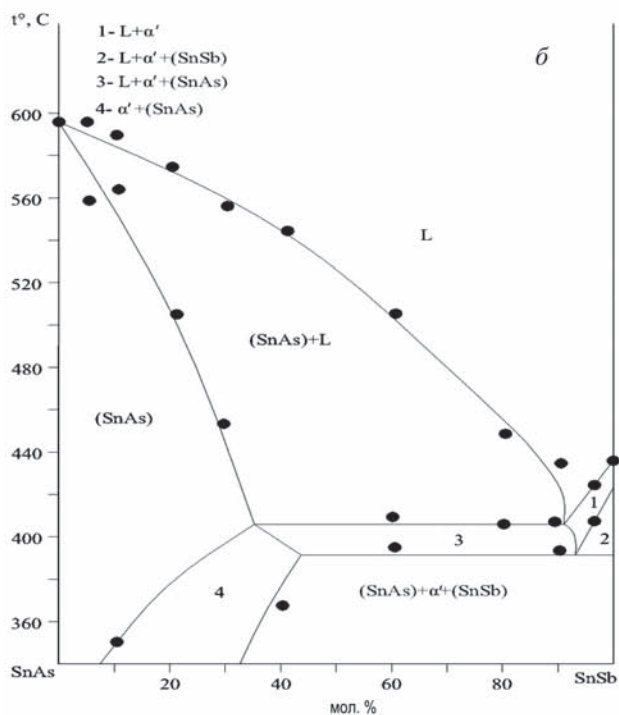
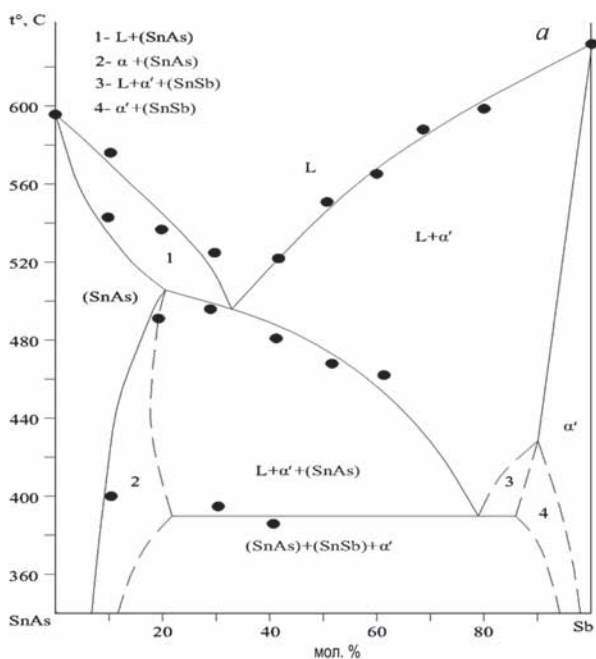


Рис. 5. T - x диаграммы политермических разрезов SnAs – Sb (а) и SnAs – SnSb (б)

4. Выводы

Результаты исследования политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb методом рентгенофазового анализа показали, что все сплавы представляют собой смесь трех фаз – твердых растворов, образующихся на основе соединений SnAs, SnSb и за счет растворения олова в

фазе $As_{1-x}Sb_x$ (α'). Протяженность твердого раствора на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–Sb при комнатной температуре менее 10 мол.%; вдоль разреза SnAs–SnSb твердофазная растворимость менее 5 мол.% с обеих сторон. На основании данных дифференциального термического анализа с учетом результатов РФА построены T - x диаграммы политермических разрезов SnAs–Sb и SnAs–SnSb. Установлено существование в тройной системе Sn–As–Sb при температуре 393 ± 2 °C инвариантного перитектического равновесия $L + \alpha' \leftrightarrow (SnAs) + (SnSb)$. Для построения полной схемы фазовых равновесий в тройной системе необходимо исследование политермических разрезов SnAs– Sn_4Sb_3 и Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 .

Благодарности

Рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Hu Y., Lu Y. 2019 Nobel Prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries. *ACS Energy Letters*. 2019;4(11): 2689–2690. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02190>
- Song K., Liu C., Mi L., Chou S., Chen W., Shen C. Recent progress on the alloy-based anode for sodium-ion batteries and potassium-ion batteries. *Small*. 2019;334: 1903194. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201903194>
- Kulova T. L., Skundin A. M.. From lithium-ion to sodium-ion battery. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;66(8): 1329–1335. DOI: [10.1002/sml.20190319410.1007/s11172-017-1896-3](https://doi.org/10.1002/sml.20190319410.1007/s11172-017-1896-3)
- Jing W. T., Yang C. C., Jiang Q. Recent progress on metallic Sn- and Sb-based anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020; Advance Article. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA11782B>
- Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Reviews on Advanced Material Science*. 2011;27: 14–24. Available at: <http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no12711/kamali.pdf>
- Wachtler M., Winter M., Besenhard J. O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *Journal of*

- Power Sources*. 2002;105: 151–160. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00934-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00934-X)
7. Wachtler M., Besenhard J.O., Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*. 2001;94: 189–193. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00585-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00585-1)
8. Xie H., Tan X., Lubner E.J., Olsen B.C., Kalisvaart W. P., Jungjohann K. L., Mitlin D., Buriak J. M. β -SnSb for sodium ion battery anodes: phase transformations responsible for enhanced cycling stability revealed by in situ TEM. *ACS Energy Letters*. 2018;3(7): 1670–1676. DOI: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00762>.
9. Li H., Wang Q., Shi L., Chen L., Huang X. Nanosized SnSb Alloy Pinning on hard non-graphitic carbon spherules as anode materials for a Li-ion battery. *Chemistry of Materials*. 2002;14(1): 103–108. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm010195p>
10. Huang B., Pan Z., Su X., An L. Tin-based materials as versatile anodes for alkali (earth)-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018;395: 41–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.063>.
11. Zhang W., Pang W., Sencadas V., Guo Z. Understanding high-energy-density Sn_4P_3 Anodes for potassium-ion batteries. *Joule*. 2018;2(8): 1534–1547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.022>
12. Jung S.C., Choi J., Han Y. The origin of excellent rate and cycle performance of Sn_4P_3 binary electrodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(4): 1772–1779. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA07310K>
13. Domi Y., Usui H., Nakabayashi E., Yamamoto T., Nohira T., Hiroki Sakaguchi H. Potassiation and depotassiation Properties of Sn_4P_3 electrode in an ionic-liquid electrolyte. *Electrochemistry*. 2019;87(6): 333–335. DOI: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00052>
14. Saddique J., Zhang X., Wu T., Su H., Liu S., Zhang D., Zhang Y., Yu H. Sn_4P_3 -induced crystalline/amorphous composite structures for enhanced sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. In Press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.032>
15. Zhang J., Wang W., Li B. Effect of particle size on the sodium storage performance of Sn_4P_3 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;771: 204–208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.271>
16. Lan D., Li Q. $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{SbSn}$ nanocomposites for anode application in sodium-ion batteries. *ChemElectroChem*. 2018;5(17): 2383–2386. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201800639>
17. Lee K. Synthesis and characterization of tetrel pnictides and compounds in the lithium-tetrel-arsenic system. *Dissertation*. University of California, Davis; 2016. 136 p. Available at: <https://search.proquest.com/openview/6c5577b9817fa2c2864fdeda33e2acfb/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
18. Usui H., Domi Y., Yamagami R., Fujiwara K., Nishida H., Sakaguchi H. Sodiation–desodiation reactions of various binary phosphides as novel anode materials of Na-ion battery. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(2): 306–311. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00241>
19. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L., Chen X. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;304: 346–353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.056>
20. Liu J., Wang S., Kravchuk K., Ibáñez M., Krumeich F., Widmer R., Nasioiu D., Meyns M., Llorca J., Arbiol J., Kovalenko M.V., Cabot A. SnP nanocrystals as anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(23): 10958–10966. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA01492B>
21. Liu C., Yang X., Liu J., Ye X. Theoretical Prediction of Two-Dimensional SnP_3 as a Promising Anode Material for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2018;1(8): 3850–3859. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00621>
22. Saddique J, Zhang X., Wu T, Wang X., Cheng X., Su H., Liu S., Zhang L., Li G., Zhang Y., Yu H. Enhanced Silicon Diphosphide-Carbon Composite Anode for Long-Cycle, High-efficient sodium ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2019;2(3): 2223–2229. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02242>
23. Schmetterer C., Polt J., Flandorfer H. The phase equilibria in the Sb-Sn system. Part I: Literature review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;728: 497–505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.215>
24. Schmetterer C., Polt J., Flandorfer H. The phase equilibria in the Sb-Sn system. Part II: Experimental results. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743: 523–536. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.367>
25. Kovnir K.A., Kolen'ko Yu.V., Baranov A.I., Neira I.S., Sobolev AV., Yoshimura M., Presniakov I.A., Shevelkov A.V. A Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 630–639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>
26. Kovnir K.A., Kolen'ko Yu.V., Ray S., Li J., Watanabe T., Itoh M., Yoshimura M., Shevelkov A.V. A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn_4P_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(12): 3756–3762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.012>
27. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы*. М.: Моск. физ.-техн. ин-т; 2000. 160 с.

28. Woo K. E., Dolyniuk J., Kovnir K. Superseding van der Waals with electrostatic interactions: intercalation of Cs into the interlayer space of SiAs_2 . *Inorganic Chemistry*. 2019;58(8): 4997–5005. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00017>

29. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Sn_4P_3 – Sn_4As_3 . *Журнал неорганической химии*. 2013;58: 1242–1245. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044457X13090201>

30. Kononova E. Yu., Semenova G. V., Sinyova S. I., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3): 1171–1177. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>

31. Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Наумов А. В., Проскурина Е. Ю. Твердые растворы в системе Sn–As–P. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармацология*. 2017;3: 30–36. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>

32. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 644–649. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>

33. Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., Massalski T. B. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*. Ohio: ASM International, Materials Park; 1990. 810 p.

34. Allen W. P., Perepezko J. H. Solidification of undercooled Sn–Sb peritectic alloys: Part 1. Microstructural evolution. *Metallurgical Transactions A*. 1991;22: 753–764. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02670298>

35. Gokcen N.A. The As–Sn (Tin–Arsenic) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*. 1990;11(3): 271–278. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf03029298>

36. Эмсли Дж. *Элементы*. М.: Мир; 1993. 256 с.

Информация об авторах

Сушкова Татьяна Павловна, к. х. н., доцент, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>.

Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>.

Шевелюхина Александра Васильевна, аспирант, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0146-315X>.

Канныкин Сергей Владимирович, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: svkannykin@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>.

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: <https://orcid.org/0000-0002-6149-1398>.

Нерушев Алексей Викторович, магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alex.nerushew@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6285-3058>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2535>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 26.01.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 621.3.038.825.5:546.71

Влияние наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на процесс термического оксидирования GaAs, состав и морфологию формируемых плёнок

© 2020 Е. В. Томина^{✉а}, Б. В. Сладкопевцев^а, А. И. Донцов^{а,б}, Л. И. Перфильева^а, И. Я. Миттова^а

^аВоронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бВоронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

Одним из подходов к формированию функциональных наноразмерных плёнок на поверхности $A^{III}B^V$ является хемостимулированное термоокисление. Для получения требуемого результата необходимо обоснованно выбрать объект, который может выступать в роли хемостимулятора процесса или модификатора структуры и свойств формируемых в результате оксидирования плёнок. Использование сложных соединений, способных совмещать обе эти функции, представляется перспективным. Цель статьи – исследование воздействия наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на процесс термического оксидирования GaAs, состав и морфологию формируемых пленок.

Объект исследования – арсенид галлия (100) с нанесёнными на его поверхность наноразмерными слоями ванадат-фосфата марганца $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$. С целью увеличения скорости процесса и обеспечения высокой химической гомогенности продукта предлагается микроволновая активация синтеза хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ и дальнейшее его нанесение на поверхность полупроводника методом spin-coating. Сформированные гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ термически оксидировали в интервале температур 490–550 °С в течение 60 минут в потоке кислорода.

Осуществляли контроль толщины растущих плёнок (методами лазерной и спектральной эллипсометрии), их состав (рентгенофазовый анализ, Оже-электронная спектроскопия) и морфологию поверхности (атомно-силовая микроскопия).

Исследования кинетики термоокисления гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ показали, что определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе, и реализуется транзитный характер действия хемостимулятора без каталитического эффекта. Выявлено, что ванадат-фосфат марганца способствует увеличению прироста формируемой пленки в среднем на 70–220% по сравнению с эталонным оксидированием GaAs, приводит к интенсификации вторичных взаимодействий оксидов компонентов подложки с продуктами термолита $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ и отсутствию сегрегации мышьяка в плёнке в неокисленном состоянии.

При термоокислении гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ формируются наноразмерные (50-200 нм) плёнки с достаточно выраженным рельефом. Необходимо дальнейшее исследование электрофизических характеристик плёнок, т. к. данные о составе позволяют предположить их диэлектрический характер. Это может быть использовано на практике для формирования на поверхности $A^{III}B^V$ плёнок функционального назначения с варьируемыми в широких пределах характеристиками.

Ключевые слова: арсенид галлия, ванадат-фосфат марганца, наноразмерные плёнки, хемостимулированное оксидирование, микроволновый синтез.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант No. 18-03-00354 А).

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Томина Е. В., Сладкопечев Б. В., Миттова И. Я., Перфильева Л. И. Влияние наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на процесс термического оксидирования GaAs, состав и морфологию формируемых плёнок. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 116–123. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2535>

1. Введение

Гетероструктуры на арсениде галлия находят широкое применение в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем, различных оптоэлектронных устройств, полевых транзисторов [1–6]. Результатом появления арсенид-галлиевой микроэлектроники стало создание на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs эффективных и мощных инжекционных лазеров и светодиодов в диапазоне длин волн 600–900 нм [7–9]. При этом разнообразие объектов, формируемых на поверхности GaAs и обладающих широким спектром свойств, чрезвычайно велико: квантовые точки, одномерные наноструктуры и тонкие плёнки. В последнем случае возможно нанесение самых разнообразных оксидов, сульфидов, нитридов, сложных соединений, и в настоящее время существует ряд физических и химических методов создания таких тонкоплёночных гетероструктур на основе $A^{III}B^V$ [10–13]. Однако до сих пор не решена задача синтеза функциональных наноразмерных плёнок сравнительно простыми и технологичными способами.

Формирование на поверхности GaAs функциональных наноразмерных плёнок термическим оксидированием требует использования обоснованно выбранных хемостимуляторов синтеза и модификаторов плёнок [14, 15]. Хемостимуляторы изменяют механизм оксидирования полупроводника и позволяют предотвратить сегрегацию мышьяка в свободном состоянии на внутренней границе плёнки. Модификаторы в процессе термооксидирования встраиваются в плёнку и обеспечивают ее быстрый рост, целевое изменение состава и наноструктуры.

Представляется эффективным использование в процессе термооксидирования $A^{III}B^V$ сложных соединений. Их катионная составляющая включает хемостимулятор. Анионная может выступать в роли модификатора, в качестве группировки включаясь в состав плёнки (фосфаты, сульфаты и т. д.), а также содержать второй, дополнительный, хемостимулятор (например, ванадаты). В этом случае появляется дополнительная возможность тонкой регулировки процессов синтеза с использованием эффектов совместного воздействия хемостимулятора и модификатора. В данной работе в качестве хемостимулятора-модификатора выбран ванадат-фосфат марганца

$Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$. Оксиды марганца выступают эффективными хемостимуляторами процессов оксидирования $A^{III}B^V$ [16]. Ванадатные группы VO_4^{3-} , изоструктурные арсенат-анионам AsO_4^{3-} [17], являются готовыми фрагментами формирующихся в процессе оксидирования плёнок. Помимо этого кислородные соединения ванадия даже в анионной составляющей способны проявлять функцию хемостимулятора [18]. Допирование ванадата марганца фосфором обеспечивает включение в плёнки фосфатных групп PO_4^{3-} , проявляющих диэлектрические свойства [19].

Цель работы – исследование воздействия наноразмерных слоев хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на процесс термического оксидирования GaAs, состав и морфологию формируемых плёнок.

2. Экспериментальная часть

Реакции синтеза ванадат-фосфата марганца $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ из раствора прекурсоров осуществляли под воздействием микроволнового излучения (рабочая частота 2450 МГц, P_{max} источника – 800 Вт) [20]. Оксид ванадия (V) V_2O_5 (Ч.Д.А., ТУ 6-09-4093-88) растворяли в избытке 20% раствора NaOH (Ч.Д.А., ГОСТ 432877), что приводило к образованию метаванадата натрия $NaVO_3$. Для синтеза $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ к раствору $NaVO_3$ добавляли растворы $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (Ч.Д.А., ГОСТ 4172-76) и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (ИМП, Ч.). Воздействовали микроволновым излучением мощностью 600 Вт в течение 10 минут. Полученную суспензию охлаждали до комнатной температуры и отделяли от неё на вакуум-фильтре осадок $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$. Затем осадок промывали, сушили и отжигали при температуре 400 °С в течение 2 часов в муфельной печи (SNOL 8,2/1100).

Определение фазового состава методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили с использованием дифрактометра ARL X'TRA в непрерывном режиме. Угловой диапазон исследования находился в интервале от 10 до 80° ($CuK_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) при 25 °С. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) по данным рентгенофазового анализа (РФА) для синтезированного порошка $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ рассчитывали по формуле Шеррера [21]:

$$D_{hkl} = \frac{kx\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta},$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

В качестве полупроводниковых подложек использовали монокристаллические пластины арсенида галлия (100) марки АГЦЧ-1. GaAs легирован цинком, концентрация основных носителей заряда составляет $1.5 \cdot 10^{18} - 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для создания гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ с наноразмерными слоями ванадат-фосфата применяли метод spin-coating [22]. К порошку $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ приливали дистиллированную воду. Затем осуществляли диспергирование в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-0) в течение 15 минут. Добавляли небольшое количество желатина для улучшения адгезии с подложкой при нанесении методом spin-coating. Конечный раствор перемешивали при 80 °С в течение 15 минут магнитной мешалкой (Magnetic Stirrer MSH-300).

Перед формированием тонкоплёночных гетероструктур полупроводниковые подложки GaAs обрабатывали концентрированной HF (49 %) в течение 10 мин [23].

Термооксидирование гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с регулированием температуры с погрешностью 1 °С (ОВЕН ТРМ-201). Процесс осуществляли в токе кислорода (медицинский (99.5 %) ГОСТ 5583-78, код ОКП: 21 1411 0200) с объёмной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин). Оксидирование образцов проводили в интервале температур 490–550 °С в течение 60 минут.

Измерение толщины нанесенных слоев ванадат-фосфата и выращенных термооксидированием плёнок проводили на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (ЛЭ, точность ± 1 нм) и на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» (СЭ) [24]. Согласно данным ЛЭ и СЭ толщина слоев $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ на поверхности полупроводника составляла 25 ± 1 нм.

Элементный состав оксидных пленок на GaAs и распределение компонентов по толщине устанавливали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность ± 10 %. В работе применяли методику послойного травления плёнок ионами аргона для получения ин-

формации о распределении элементов по глубине плёнки.

Съемку поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA_NC Etalon.

3. Результаты и обсуждение

В работе предлагается микроволновая активация синтеза хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ с целью значительного увеличения скорости процесса и обеспечения высокой химической гомогенности продукта [25–27].

Согласно [28] разложение кристаллогидратов $3d$ -элементов в микроволновом поле осуществляется до оксидной фазы в несколько ступеней. Изначально растворы кристаллогидратов поглощают микроволновое излучение за счет кристаллизационной воды. При температурах 130–180 °С начинается гидролиз солей с формированием в качестве промежуточных продуктов оксо- и гидроксо соединений. Образующиеся после разложения солевых композиций высокодисперсные частицы оксидов, равномерно распределенные по реакционному объему, способны активно взаимодействовать друг с другом. Значительный вклад вносит и специфическое «нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных границах, интенсивность которых существенно возрастает в высокодисперсных системах.

Результаты РФА синтезируемого порошка $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ помимо присутствия целевой фазы показали наличие примесей в виде $Mn_3(PO_4)_2$ ($d_{hkl} = 2.8745 \text{ Å}; 1.8610 \text{ Å}$) и V_2O_5 ($d_{hkl} = 4.3611 \text{ Å}; 4.0797 \text{ Å}; 3.3979 \text{ Å}; 2.7566 \text{ Å}$). Несмотря на избыток гидроксида натрия при синтезе метаванадата не удалось добиться полного расходования V_2O_5 , что согласно литературным данным [29] может наблюдаться в подобных реакциях. Однако присутствие оксида ванадия (V) в синтезированном нанокристаллическом порошке не является недостатком, поскольку ранее [18] выявлено эффективное хемостимулирующее действие V_2O_5 по каталитическому механизму в процессах термического оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$. Средний размер ОКР составляет 30 нм.

Кинетические характеристики процессов оксидирования гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, обработанные с использованием уравнения $d = (k \cdot \tau)^n$, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры уравнения $d = k^n t^n$ для процесса термоокислирования гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$

Хемостимулятор-модификатор	Температурный интервал окислирования, °C	$n_{cp} \pm \Delta n$, $nm^{1/n} \text{ мин}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль	Максимальное относительное увеличение толщины пленок, %
$Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$	490–550	0.39±0.01	156	220
GaAs (эталон)	450–550	0.56±0.01	110	–

При термоокислировании гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ значение n_{cp} меньше 0.5, что свидетельствует о том, что в данном температурном интервале определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе [16]. Значение ЭЭА исследуемого процесса несколько больше (156 кДж/моль) по сравнению с собственным термоокисливанием GaAs (110 кДж/моль). Это типично для реакции твердое-твердое без каталитического эффекта и указывает на транзитный характер действия хемостимулятора в рассматриваемом процессе [14].

Относительный прирост толщины пленки g в процессе хемостимулированного термоокислирования $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ (табл. 2) по сравнению с собственным окисливанием полупроводника рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{\Delta d_{Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs}}{\Delta d_{GaAs}} \cdot 100 \%,$$

где $\Delta d_{Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs}$ – изменение толщины пленки, сформированной в процессе термоокислирования исследуемых гетероструктур с нанесенным слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего, а Δd_{GaAs} – изменение толщины оксидной пленки при собственном окислировании арсенида галлия.

При использовании хемостимулятора-модификатора $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2$ во всем температурно-временном диапазоне имеет место увеличение прироста формируемой пленки в среднем на 70–220% по сравнению с окисливанием GaAs. Это, видимо, связано как с встраиванием готовых изоструктурных фосфатных и ванадатных группировок в растущие пленки, так и

с эффективным хемостимулирующим действием катионной составляющей ванадат-фосфата и обнаруженного в исходном порошке оксида ванадия V_2O_5 .

Пленки, сформированные окисливанием гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, содержат $MnAsO_4$, $Mn_3(VO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, GaAs, $GaAsO_4$ (табл. 3). При повышении температуры окислирования увеличивается интенсивность рефлексов арсената галлия и арсената марганца, что подтверждает интенсификацию вторичных взаимодействий оксидов компонентов подложки с продуктами термолиза хемостимулятора.

Анализ профилей распределения элементов по глубине пленки, сформированной окисливанием гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ в режиме 510 °C, 60 мин, показывает (рис. 1), что пленка по всей толщине обогащена кислородом (до 50–60 %). Это свидетельствует об отсутствии сегрегации мышьяка в пленке в неокисленном состоянии (что является атрибутом процесса собственного термоокислирования арсенида галлия), а значит об эффективном хемостимулирующем воздействии ванадат-фосфата марганца. Присутствие галлия и мышьяка на поверхности пленки подтверждает их значительную диффузию в слой хемостимулятора. Фосфор в пленке практически не фиксируется, что, возможно, связано с его небольшим количеством за счет испарения в виде оксидов и пределом обнаружения элементов методом ОЭС. При дальнейшем продвижении вглубь пленки окисленные галлий и мышьяк существуют в виде арсената галлия, что коррелирует с данными РФА.

По данным АСМ для неокислированной гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ средний пе-

Таблица 2. Относительное увеличение толщины оксидной пленки при термическом окислировании гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ в сравнении с эталоном GaAs

Образец	Относительное увеличение толщины в зависимости от времени окислирования, %						
	$T, ^\circ C/t, \text{ мин}$	10	20	30	40	50	60
$Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$	530	68	83	84	82	83	90
	550	69	90	115	190	196	220

Таблица 3. Состав плёнок, сформированных термоокисидированием гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ (данные РФА [30])

Гетероструктура, режим термоокисидирования	$d_{hkl}, \text{Å}$	Угол 2θ , град.	Фаза
$Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, 500 °C, 60 мин	1.7829	51.195	$MnAsO_4$
	1.3898	67.320	$Mn_3(VO_4)_2$
	3.5777; 2.7806	24.867; 32.166	$Mn_3(PO_4)_2$
	3.2541	27.386;	GaAs
	1.6299; 2.0674	56.406; 43.752	$GaAsO_4$
$Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, 530 °C, 60 мин	1.7909	24.823	$MnAsO_4$
	3.2542	27.385	GaAs
	3.5840; 2.774	24.823; 32.204	$Mn_3(PO_4)_2$
	2.0679	43.739	$GaAsO_4$

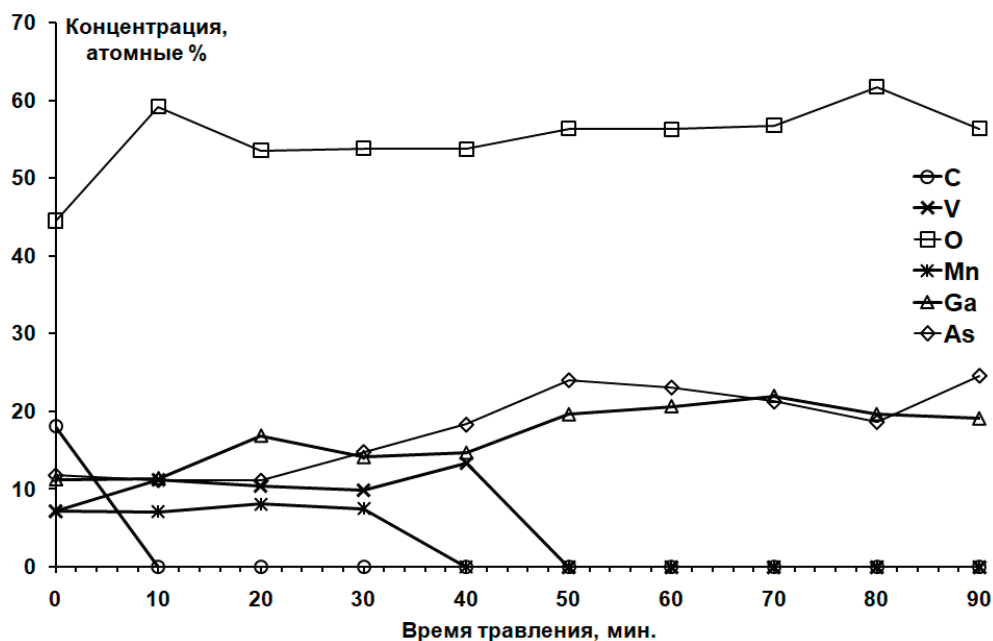


Рис. 1. Оже-профили распределения элементов в плёнке, сформированной окисидированием гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ в режиме 510 °C, 60 мин

репад высоты рельефа составляет порядка 15 нм (рис. 2). Для гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, окисидированной в режиме 490 °C, 60 минут, перепад высот уменьшается до 8–10 нм. Средний размер зерна находится в пределах 200 нм (рис. 3а, б). При увеличении температуры окисидирования до 550 °C пленки становятся более рельефные (рис. 3в, г). Перепад высот увеличивается до 20–25 нм, средний размер зерна – до 300 нм.

Таким образом, при термическом окисидировании гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ формируются наноразмерные (диапазон толщин 50–200 нм) пленки с достаточно выраженным рельефом. При увеличении температуры окисидиро-

вания более ярко проявляется зеренная структура пленок.

4. Выводы

Хемостимулированное окисидирование арсенида галлия с наноразмерным слоем ванадат-фосфат марганца на поверхности протекает по транзитному механизму. Об этом свидетельствует значение ЭЭА процесса (порядка 156 кДж/моль), несколько большее в сравнении с эталонным окисидированием GaAs (~110 кДж/моль). Согласно результатам РФА в пленках не обнаружен хемостимулятор с ярко выраженным каталитическим механизмом действия V_2O_5 , первоначально присутствующий

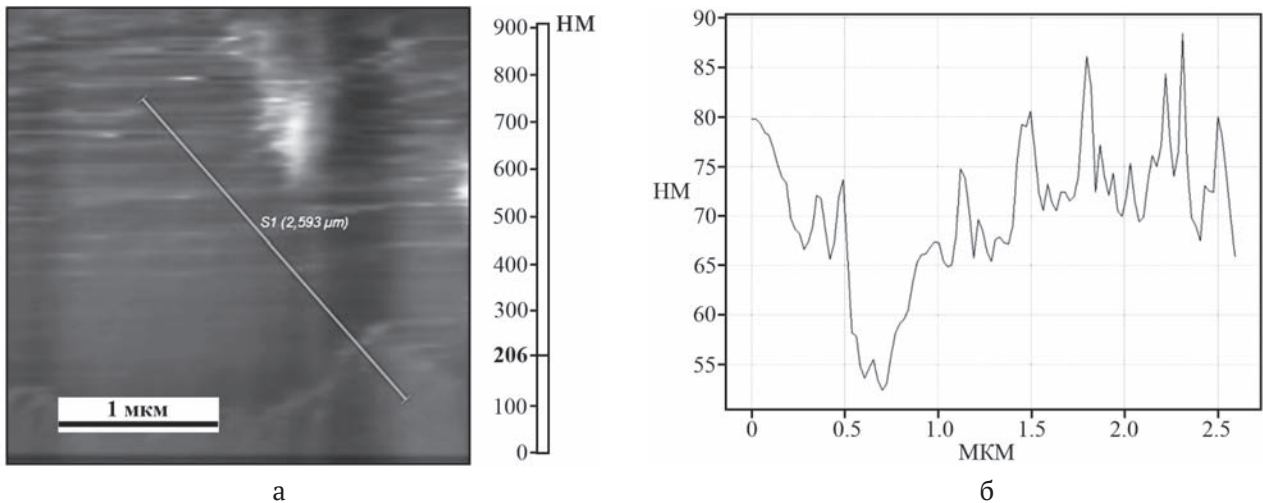


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности неоксидированной гетероструктуры $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$: а) топография; б) профиль. Размер области сканирования $3 \times 3 \text{ мкм}^2$

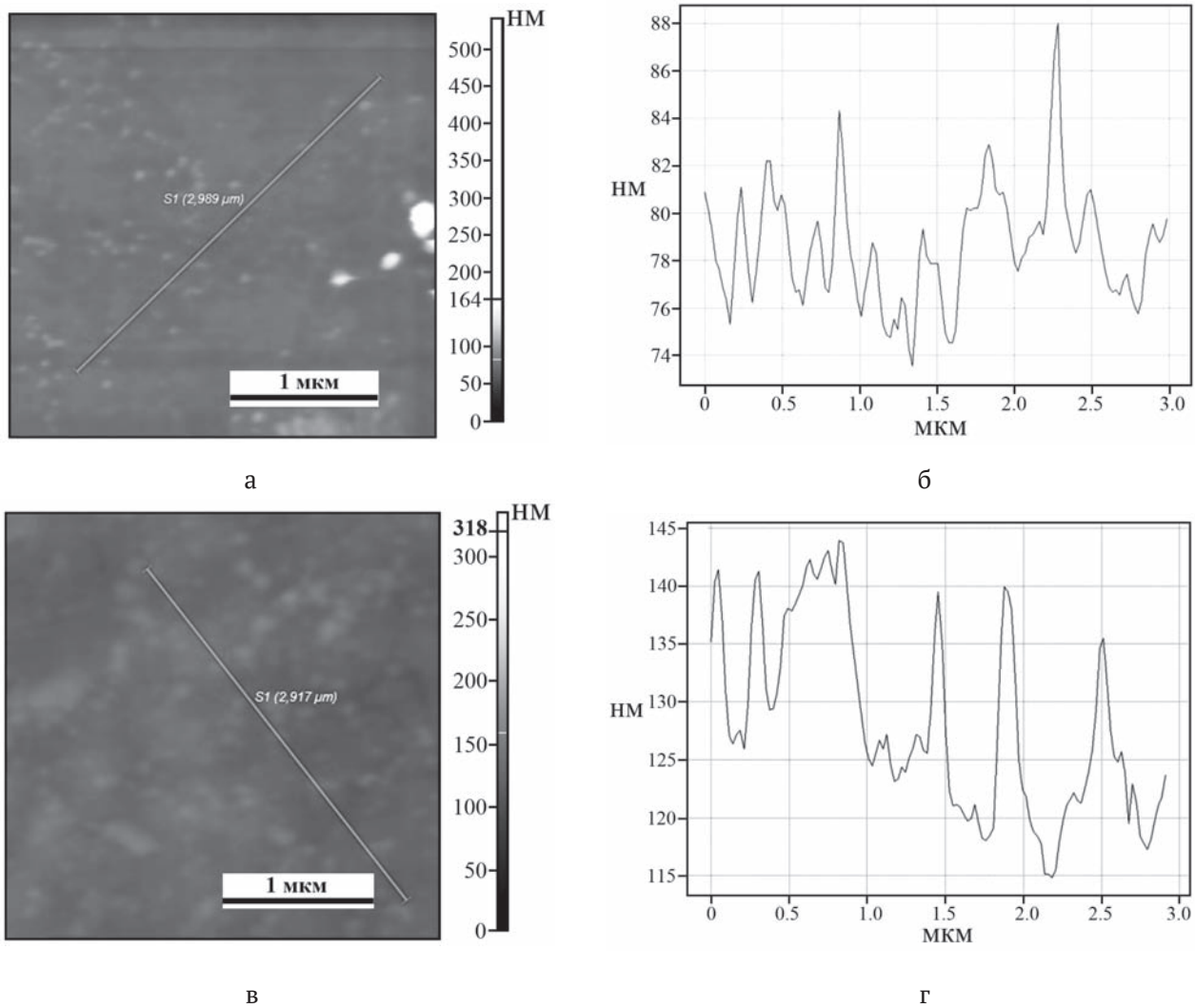


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности плёнок (а, в) и профиль (б, г), сформированных оксидированием гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$ в режиме 490 °С, 60 минут (а, б) и 550 °С, 60 минут (в, г). Размер области сканирования $3 \times 3 \text{ мкм}^2$

в исходном ванадат-фосфате, что подтверждает отсутствие цикла регенерации катализатора $V_2O_5 \leftrightarrow VO_2$. Пленки, сформированные оксидированием гетероструктур $Mn_3(P_{0.1}V_{0.9}O_4)_2/GaAs$, находятся в диапазоне толщин 50–200 нм, содержат в основном арсенаты марганца и галлия, имеют выраженный рельеф при размере зерен в интервале 200–300 нм.

Благодарности

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

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Tang M., Park J.-S., Wang Z., Chen S., Jurczak P., Seeds A., Liu H. Integration of III-V lasers on Si for Si photonics. *Progress in Quantum Electronics*. 2019;66: 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2019.05.002>
2. Torkhov N. A., Babak L. I., Kokolov A. A. On the application of Schottky contacts in the microwave, extremely high frequency, and THz ranges. *Semiconductors*. 2019;53: 1688–1698. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619160280>
3. Lutz J., Schlangenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. *Semiconductor power devices. Physics, characteristics, reliability*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2018. 714 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70917-8>
4. Yadav S., Rajan C., Sharma D., Balotiya S. GaAs-SiGe based novel device structure of doping less tunnel FET. In: Sengupta A., Dasgupta S., Singh V., Sharma R., Kumar Vishvakarma S. (eds.) *VLSI Design and Test. VDAT 2019. Communications in computer and information science, vol. 1066*. Singapore: Springer; 2019. p. 694–701. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-32-9767-8_57
5. Klotzkin D. J. *Semiconductors as laser materials 1: Fundamentals. In: Introduction to semiconductor lasers for optical communications*. Springer, Cham; 2020. p. 31–52. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-24501-6_3
6. Paswan R. K., Panda D. K., Lenka T. R. Dielectric Modulated AlGaAs/GaAs HEMT for label free detection of biomolecules. In: Sharma R., Rawal D. (eds.) *The physics of semiconductor devices. IWPSD 2017. Springer proceedings in physics, vol. 215*. Springer, Cham; 2017. p. 709–715. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-97604-4_109
7. Eichler H. J., Eichler J., Lux O. Semiconductor lasers. In: *Lasers. Springer Series in Optical Sciences, vol. 220*. Springer, Cham; 2018. p. 165–203. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-99895-4_10
8. Mikhailova M. P., Moiseev K. D., Yakovlev Y. P. Discovery of III–V semiconductors: physical properties and application semiconductors. *Semiconductors*. 2019;53(3): 273–290. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619030126>
9. Анфертьев В. А., Вакс В. Л., Реутов А. И., Баранов А. Н., Teissier R. Изучение частотных характеристик ТГц квантовых каскадных лазеров с использованием открытого оптического резонатора. *Журнал радиоэлектроники*. 2018;12: 14–24. DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.12.5>
10. Pawar S. A., Kim D., Kim A., Park J. H., Shin J. C., Kim T. W., Kim H. J. Heterojunction solar cell based on n-MoS₂/p-InP. *Optical Materials*. 2018;86: 576–581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.052>
11. Sugiyama H., Uchida K., Han X., Periyanyagam G. K., Aikawa M., Hayasaka N., Shimomura K. MOVPE grown GaInAsP/GaInAsP SCH-MQW laser diode on directly-bonded InP/Si substrate. *Journal of Crystal Growth*. 2019;507: 93–97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.024>
12. Sharma S. K., Singh S. P., Kim D. Y. Fabrication of the heterojunction diode from Y-doped ZnO thin films on p-Si substrates by sol-gel method. *Solid State Communications*. 2018;270: 124–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.12.010>
13. Asalzadeh S., Yasserian K. The effect of various annealing cooling rates on electrical and morphological properties of TiO₂ thin films. *Semiconductors*. 2019;53: 1603–1607. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619160036>
14. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A^{III}B^V: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов : обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
15. Liu H. A short review on thermal vapor sulfuration of semiconductor thin films for optoelectronic applications. *Vacuum*. 2018;154: 44–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.050>
16. Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Томина Е. В., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н., Пономаренко С. В. Синтез диэлектрических пленок термооксидированием MnO₂/GaAs. *Неорганические материалы*. 2018;54(11): 1149–1156. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>
17. Housecroft C., Sharpe A. G. *Inorganic chemistry* (4th ed.). Издательство: Pearson; 2012. 1213 p.
18. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Хорохордина А. О. Твердофазные процессы при

термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием. *Неорганические материалы*. 2004;40(5): 519–523.

19. Spicer W. E., Lindau I., Skeath P., Su C. Y., Chye P. Unified mechanism for Schottky-barrier formation and III-V oxide inter-face states. *Physical Review Letters*. 1980;44: 420. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.420>

20. Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопеевцев Б. В. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: *Патент № 2548089 РФ*. Заявл. 12.11.2013. Опубл. 20.05.2015. Бюл. №2013133382/05.

21. Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. М.: Техносфера; 2004. 384 с.

22. Popielarski P., Mosinska L., Bala W., Paprocki K., Zorenko Yu., Zorenko T., Sypniewska M. Persistent photoconductivity in ZnO thin films grown on Si substrate by spin coating method. *Optical Materials*. 2019;97: 109343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109343>

23. Feng C., Zhang Y., Liu J., Qian Y., Bai X. Optimized chemical cleaning procedure for enhancing photoemission from GaAs photocathode. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;91: 41–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.003>

24. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Tretyakov N. N., Lapenko A. A., Shvets V. A. High-speed determination of the thickness and spectral ellipsometry investigation of films produced by the thermal oxidation of InP and V_xO_y/InP structures. *Inorganic Materials*. 2013;49(2): 179–184.

25. Костюхин Е. М. Синтез наночастиц магнетита в условиях микроволнового и конвекционно-го нагрева. *Журнал физической химии*. 2018;92(12): 1875–1878. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044453718120233>

26. Черепов В. В., Кропачев А. Н., Будин О. Н. Перспективы развития способов синтеза титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2018;6: 31–41. DOI: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41>

27. Kuznetsova V. A., Almjasheva O. V., Gusev V. V. Influence of microwave and ultrasonic treatment on the formation of $CoFe_2O_4$ under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry*. 2009;35(2):

205–209. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659609020138>

28. Третьяков Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов. *Успехи химии*. 2004;73(9): 899–914.

29. Красненко Т. И., Самигуллина Р. Ф., Ротермель М. В., Николаенко И. В., Зайцева Н. А., Ищенко А. В., Онуфриева Т. А. Влияние способа синтеза на морфологические и люминесцентные характеристики $\alpha-Zn_2V_2O_7$. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(3): 263–268. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030114>

30. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base. International Centre for Diffraction Data; 1997.

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Сладкопеевцев Борис Владимирович, к. х. н., кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>.

Перфильева Лидия Игоревна, магистрант 1 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: stepina-Lidija97@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1603-3662>.

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

Поступила в редакцию 10.02.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 539.216.2

Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия

© 2020 Н. М. Яковлева^{а, в}, А. М. Шульга^а, К. В. Степанова^а, А. Н. Кокатев^а,
В. С. Руднев^б, И. В. Лукиянчук^б, В. Г. Курявый^б

^аПетрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

^бИнститут химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Российская Федерация

Аннотация

Информация об анодировании спеченных порошков (СП) ниобия ограничена изучением роста барьерных пленок. Формирование наноструктурированной анодной оксидной пленки (АОП) на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В соответствии с вышесказанным, исследование анодного наноструктурирования спеченных порошков ниобия является актуальной задачей, открывая перспективы создания новых функциональных наноматериалов. Цель статьи – изучение процесса анодирования спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите 1 М H₂SO₄ + 1% HF.

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка Nb с удельной поверхностью $S_{уд} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$. Анодирование проводилось в электролите 1 М H₂SO₄ + 1% HF при различных значениях плотности тока j_a . Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Выполнено изучение кинетики роста анодных оксидных пленок (АОП) на поверхности спеченных порошков СП Nb в гальваностатическом режиме. Определены оптимальные условия анодирования для получения кривых зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, характерных для образования самоорганизованных пористых анодных оксидных пленок. Установлено, что анодирование при значениях плотности тока $j_a = 0.10\text{--}0.20 \text{ мА/см}^2$ вызывает формирование на поверхности частиц спеченных порошков СП оксидной пленки Nb₂O₅ с регулярно-пористым слоем, прилежащим к металлу, поверх которого располагается кристаллический микроконусный слой. Микроконусы (высота до 0.6 мкм, эффективный диаметр основания до 2 мкм) состоят из разветвленных волокон диаметром ~18–30 нм, смыкающихся на вершине.

Впервые установлено, что анодирование спеченных порошков ниобия в водном фторсодержащем электролите вызывает формирование на поверхности микрочастиц порошка оксидной пленки с верхним кристаллическим микроконусным слоем. Предложенный метод обработки поверхности перспективен для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Ключевые слова: спеченные порошки ниобия, анодные оксидные пленки, микроконусы, кристаллический, наноструктурированный.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке программы развития опорного университета ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» на 2017–2021 гг.

Для цитирования: Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Курявый В. Г. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 124–134. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

✉ Яковлева Наталья Михайловна, e-mail: nmyakov@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что при анодировании Ta, Nb, Al, Ti и ряда других металлов в слабых водных растворах кислот, не растворяющих формирующуюся оксидную пленку, на их поверхности образуются плотные (или барьерные) анодные оксидные пленки (АОП) с диэлектрическими свойствами [1]. Электрохимическим анодированием в растворах электролитов на поверхности металлов и сплавов могут быть сформированы также самоорганизованные оксидные пленки, содержащие регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (трубки или поры). Принято различать два типа самоорганизованных АОП: пористые и трубчатые с различными морфологическими характеристиками [2, 3].

В настоящее время показано, что условия энергии процессов роста и растворения оксидной пленки, реализуемые при анодировании Nb во фторсодержащих электролитах, также приводят к формированию самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок [4–13]. Интерес к нанопористым АОП на Nb объясняется такими их свойствами как высокая удельная поверхность, хорошая адгезия к подложке, биосовместимость, антибактериальная и каталитическая активность. Такие АОП могут быть эффективно использованы в газовых сенсорах, катализаторах, электролитических конденсаторах и электрохромных устройствах, а также тонкопленочных литий-ионных батареях и т. д. [11, 13–17].

Согласно [15, 18–30] анодированием ниобиевой фольги во фтор- и фосфат-содержащих водных и безводных (органических) электролитах могут быть также получены оксидные пленки, поверхностный слой которых состоит из совокупности наноструктурированных микроконусов. Впервые об оксидных пленках с такой морфологией, полученных при анодировании ниобия в водных фторсодержащих растворах было сообщено в работах [18, 19]. В серии статей [21–23] было показано, что микроконусы могут быть также получены при анодировании в горячем глицериновом электролите с добавками K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Было установлено, что микроконусы имеют кристаллическую структуру, соответствующую орторомбической $T-Nb_2O_5$ [29] в противоположность самоорганизованным АОП, являющихся, как правило, рентгеноаморфными [3]. Особенности строения микроконусов пока не изучены детально, тем не менее показано, что они состоят из дендридообразных волокон наноразмерного диаметра, смыкающихся на вер-

шине [28–30]. Высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая атомная структура делает их привлекательными для различных применений. В частности, рассматривается возможность новых биомедицинских применений, создания поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также использование в качестве фотоанодов в сенсублизованных красителем солнечных элементах [28, 29]. Относительная скудость информации о кристаллических микроконусных анодных оксидах ниобия является мотивацией для дальнейшего изучения их формирования.

Единого мнения о механизме зарождения и развития микроконусов кристаллического Nb_2O_5 при анодировании нет, выдвинуты лишь первые модельные представления, базирующиеся на возникновении и развитии зародышей кристаллического оксида на границе металл/оксид [21, 29]. Большинство исследователей сходится во мнении, что зарождение и рост кристаллитов Nb_2O_5 с образованием наноструктурированных микроконусов происходит под действием сильного электрического поля в присутствии фтор-ионов (в водных электролитах с добавкой NaF и/или HF) или фосфат-ионов (в органических электролитах с добавкой $K_2HPO_4 + K_3PO_4$) при достаточно большом времени анодирования и/или повышенных температурах электролита ($T \sim 160$ °C).

До сих пор изучался рост нанопористых и нанотрубчатых АОП, получаемых на поверхности металлической фольги и жести. Исключением являются работы, посвященные формированию биоактивных анодных оксидных покрытий на поверхности пористого титана [30–32] и спеченных порошках TiAl [3, 33–35]. Имеющаяся информация об анодировании спеченных порошков ниобия ограничена изучением роста барьерных пленок. Формирование наноструктурированной АОП на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В соответствии с вышесказанным, исследование анодного наноструктурирования спеченных порошков ниобия является весьма актуальной задачей, открывая перспективы создания новых функциональных наноматериалов.

Целью данной работы является изучение процесса анодирования спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите $1 M H_2SO_4 + 1.0\% HF$.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка (СП) Nb (изготовитель ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты). Спекание прессованного порошка ниобия [36] выполнялось при $T = 1850$ °С в течение 1 ч, в результате получали цилиндрические образцы с удельной поверхностью $S_{уд} = 800$ см²/г.

Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ванне, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе при комнатной температуре. Анодирование осуществлялось при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки с танталовым катодом и платиновым противозлектродом в водном фторсодержащем электролите 1 М H₂SO₄ + 1 % HF. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме (ГСР) – при различных значениях плотности тока $j_a = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$ мА/см². Продолжительность процесса составляла 1 и 2 часа.

В процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИЙ-7115, связанного с компьютером, регистрировались зависимости напряжения от времени – $U_a(t)$. Подробно методика анодирования описана в работах [33, 37, 38].

Морфология поверхности образцов до и после анодирования исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на высокоразрешающих микроскопах Mira (Tescan, Чехия) и S-55009 (Hitachi, Япония). Вследствие того, что анодированные образцы являются непроводящими, предварительно на поверхность напылялось золото.

Параллельно оценивался элементный состав методом энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА) с помощью приставки Thermo Scientific (США). Сбор данных проводился для 5–10 участков как микроскопических размеров (до 50×50 мкм²), так и «точек» – 50×50 нм² и 10×10 нм². Участки выбирались по предварительно полученным СЭМ-изображениям поверхности с последующим количественным анализом элементного состава. Толщина оксидных пленок оценивалась по СЭМ-изображениям образцов.

Параллельно для изучения строения поверхности образцов был применен метод атомной силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Использовались высокоразрешающие алмазоподобные кантилеверы (NSG01) длиной 125 мкм, резонансной

частотой 87–230 кГц и радиусом кривизны иглы 10 нм. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 25 мкм² с учетом неоднородного рельефа поверхности порошковых образцов. Как правило, для сканирования поверхности выбирались достаточно однородные участки. Сканировалось от 2 до 5 участков поверхности. С помощью модуля обработки изображений СЗМ Солвер Некст «Image Analysis P9» проводилась первичная обработка изображений (сначала фильтрация с применением линейного фильтра Gaussian 3×3 0.391 и нелинейного фильтра Hybrid Median, затем устранение наклона изображения цветовой коррекцией Flatten Correction 1-D методом Fit Lines) и расчет распределений объектов изображений по размерам (с помощью процедуры Grain Analysis) [39].

Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографирование образцов до и после анодирования проводилось на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием CuK α – излучения в диапазоне углов $2\theta = (10-90)^\circ$ с шагом 0.02° . Для идентификации фазового состава АОП выполнялось сравнение совокупности межплоскостных расстояний, рассчитанных из экспериментальных данных, с соответствующими значениями для Nb и кристаллических модификаций оксидов ниобия. С этой целью использовалась программа поиска EVA с базой данных PDF-2 (Powder Diffraction File; Kabekkodu, 2007).

3. Результаты и обсуждение

Анодирование спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите осуществлялось впервые. Начальные условия формирования анодных оксидных пленок (АОП) выбирались на основе данных, полученных при изучении анодирования ниобиевой фольги. Согласно [4] для получения нанопористых АОП в водном растворе 1 М (10 мас. %) H₂SO₄ с добавкой (0.5–2) мас. % HF оптимально использование вольтстатического режима при напряжении $U_a = 20$ В, комнатной температуре электролита $T = T_{комн} = (20-25)$ °С с продолжительностью процесса t_a от 30 мин до 1 ч. Применение таких условий анодирования ниобиевой фольги позволило получить самоорганизованную пористую АОП с диаметром открытых пор $d_p \sim 10-30$ нм и толщиной δ , не превышающей 450–500 нм [12].

В учете этих данных для анодирования спеченных порошков (СП) Nb был выбран электролит 1 М H₂SO₄ + 1 % HF. Путем варьирования

плотности тока и времени анодирования гальваностатического процесса было установлено, что при использовании значений плотности тока в интервале $j_a = 0.05-0.20$ мА/см² и $t_a = 1-2$ часа вид кинетических зависимостей напряжения от времени $U_a(t)$ характерен для формирования самоорганизованных пористых АОП (рис. 1). На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, соответствующие различным стадиям формирования оксидных пленок: росту барьерного слоя, зарождению и самоорганизации пор, стационарному росту пористого слоя [2].

По мере увеличения j_a возрастает как скорость роста напряжения на стадии формирования барьерного слоя, так и время перехода к стационарному росту. Так, если при $j_a = 0.05$ мА/см² (рис. 1, кривая 1) время выхода на стадию стационарного роста составляет около 2 часов, то при больших значениях j_a для этого достаточно от 40 минут до 1 часа. Величина стационарного напряжения во всех случаях близка к значению $U_a^{\text{стац}} \sim 70$ В. Однако наблюдается тенденция незначительного уменьшения $U_a^{\text{стац}}$ с ростом j_a . Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученной при $j_a = 0.20$ мА/см², характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии стационарного роста пор (рис. 1, кривая 4). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено локальным пробоем барьерного слоя [21].

На следующем этапе было выполнено микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов СП Nb до и после анодирования при $j_a = 0.10$ мА/см² ($t_a = 1$ час) методом СЭМ. Из рис. 2а видно, что микрочастицы имеют непра-

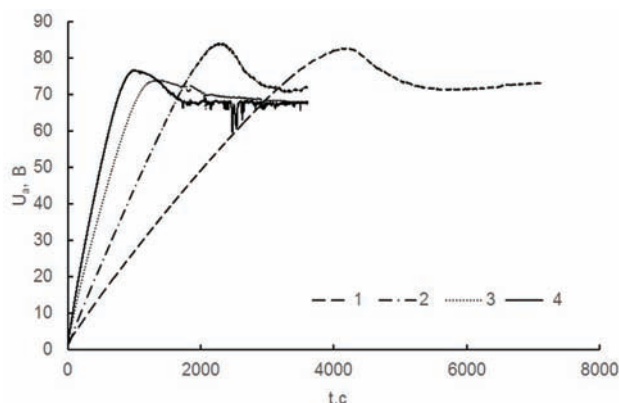


Рис. 1. Зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании спеченных порошков Nb в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \% \text{ HF}$ при различных значениях плотности тока j_a : кривая 1 – $j_a = 0.05$ мА/см² ($t_a = 2$ ч) и кривые 2, 3, 4 – $j_a = 0.1, 0.15, 0.2$ мА/см² ($t_a = 1$ ч)

вильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм. Изучение элементного состава с применением метода ЭДСА показало, что на всех исследованных участках наряду с Nb присутствует O в количестве от 1.8 до 7.0 мас. %.

Как следует из обзорных СЭМ изображений СП Nb, после анодирования имеет место изменение морфоструктуры поверхности: наблюдается появление множества непрерывно расположенных микронеоднородностей (рис. 2б). При более подробном изучении (рис. 3) было обнаружено, что выявленные объекты представляют собой расположенные вплотную друг к другу конусоподобные образования с размерами в диапазоне от 0.4 до 2 мкм, так называемые микроконусы (рис. 3а). В свою очередь, микроконусы состоят из разветвленных (дендридообразных)

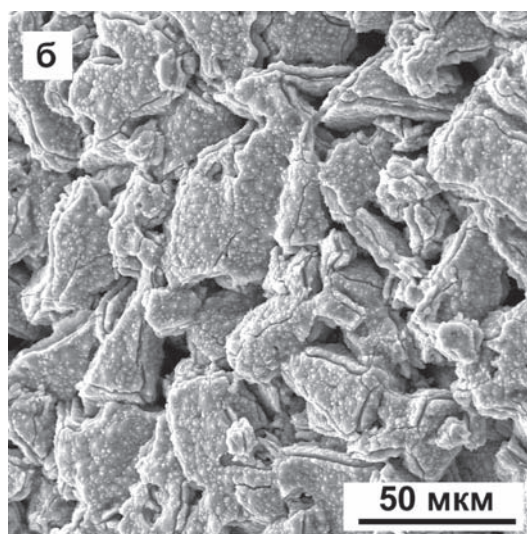
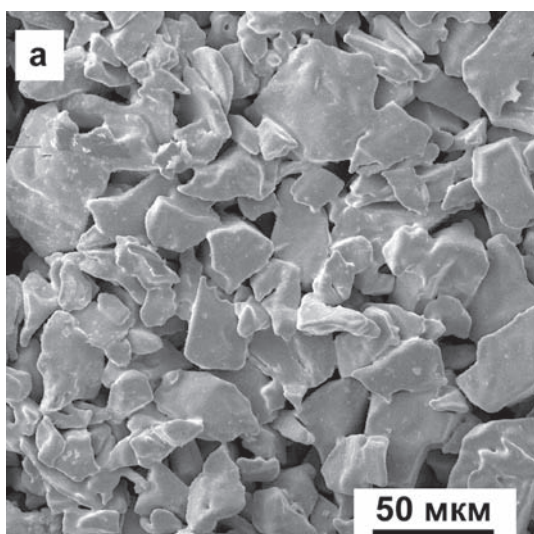


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов спеченных порошков Nb до (а) и после анодирования в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \% \text{ HF}$ в течение 1 часа при плотности тока $j_a = 0.1$ мА/см² (б)

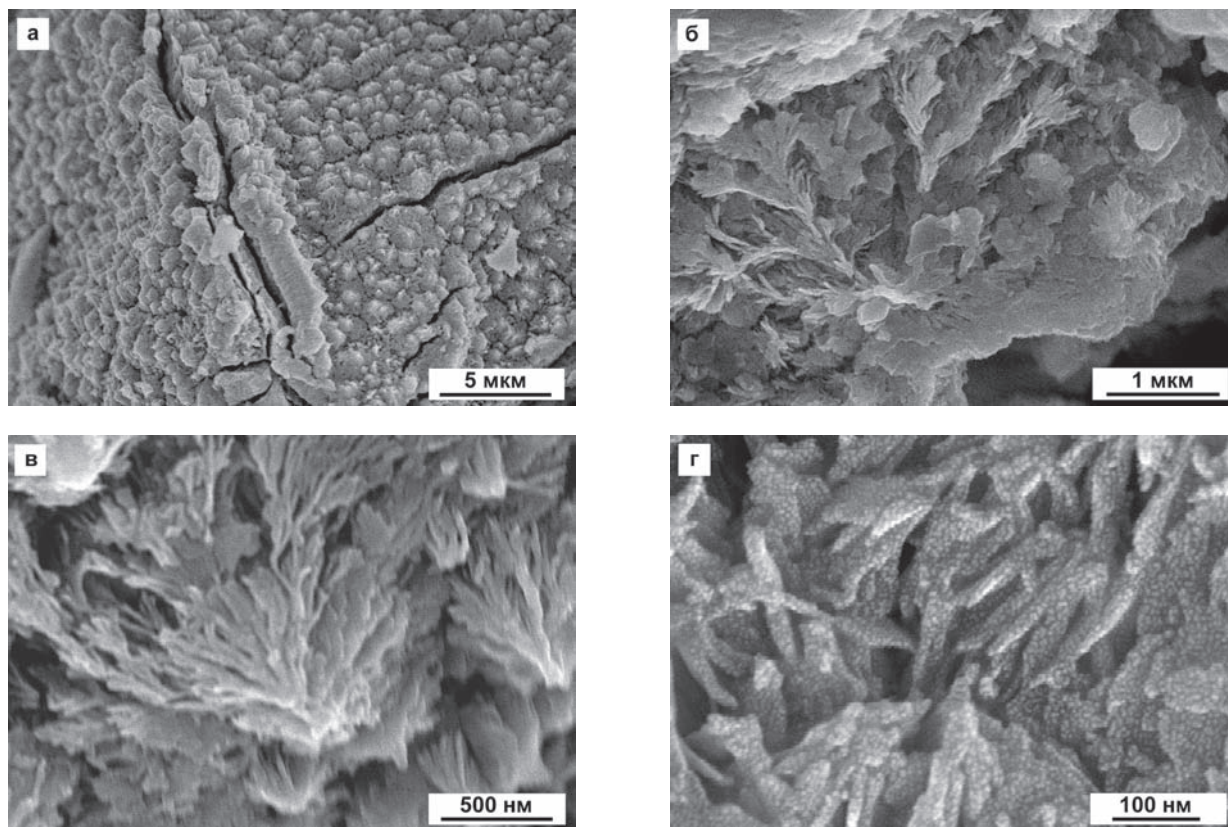


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности анодированных образцов спеченных порошков Nb, полученные при различных увеличениях. Условия анодирования: $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

волокон наноразмерного диаметра $\sim 18\text{--}30 \text{ нм}$ (рис. 3б, в), смыкающихся на вершине.

Из рис. 3а видно, что АОП на поверхности частиц имеет гетерогенное строение. Со стороны, прилежащей к подложке, находится самоорганизованная пористая оксидная пленка толщиной порядка 1 мкм , состоящая из барьерного и пористого слоев. Поверх нее располагается неоднородный микроконусный слой. Высота микроконусов изменяется от ~ 0.1 до 0.6 мкм . Как следует из рис. 3г, в теле нановолокон, из которых состоят микроконусы, присутствуют округлые фрагменты размером $\sim 2\text{--}8 \text{ нм}$. Исходя из этого, можно предположить, что нановолокно имеет «тонкую структуру».

Путем компьютерной обработки СЭМ-изображения участка поверхности площадью $S \approx 50 \text{ мкм}^2$ (рис. 4а) было рассчитано распределение микроконусов по размерам, а именно по эффективным диаметрам основания d_0 (рис. 4б). Видно, что на выбранном участке поверхности присутствуют микроконусы, для которых d_0 меняется от 0.45 до 1.85 мкм . Как следует из вида распределения, $\sim 40 \%$ микроконусов имеют d_0 в диапазоне $0.7\text{--}0.9 \text{ мкм}$, $\sim 30 \%$ – от 1.0 до 1.3 мкм . Присутствует также $\sim 30 \%$ объек-

тов с $0.4 \text{ мкм} < d_0 < 0.7 \text{ мкм}$. Средневесовое значение эффективного диаметра оснований равно $\langle d_0 \rangle = 0.85 \text{ мкм}$. Таким образом, для микроконусного слоя АОП характерен существенный разброс в величине d_0 .

Элементный состав АОП определялся методом ЭДСА (глубина анализа до 1 мкм) для областей различного размера. На рис. 5 показаны результаты для анализируемого участка $S \approx 15 \text{ мкм}^2$. Согласно полученным данным, в состав АОП входят Nb и O (рис. 5б). На некоторых участках обнаружено также незначительное количество F. Наличие F может быть обусловлено включением фторсодержащих комплексов в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста [15]. Значения массовых долей элементов $C_{\text{Nb}} \approx 70 \text{ мас. \%}$, $C_{\text{O}} \approx 30 \text{ мас. \%}$, (рис. 5б), показывают, что состав АОП достаточно хорошо соответствует Nb_2O_5 . Результат близок к данным ЭДСА, полученным при исследовании состава микроконусных слоев, сформированных анодированием Nb фольги в водных фторсодержащих электролитах [19, 25, 30].

Затем было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов до и после анодирования. На рентгенограммах всех

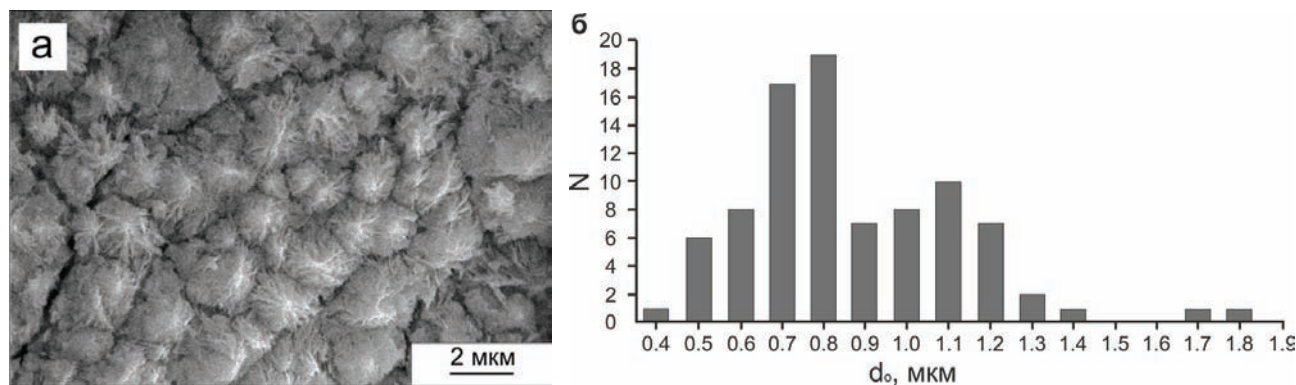


Рис. 4. а) СЭМ-изображение участка поверхности анодированного образца спеченного порошка Nb; (б) соответствующее распределение оксидных микроконусов по размерам (эффективным диаметрам оснований d_0). Условия анодирования: $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

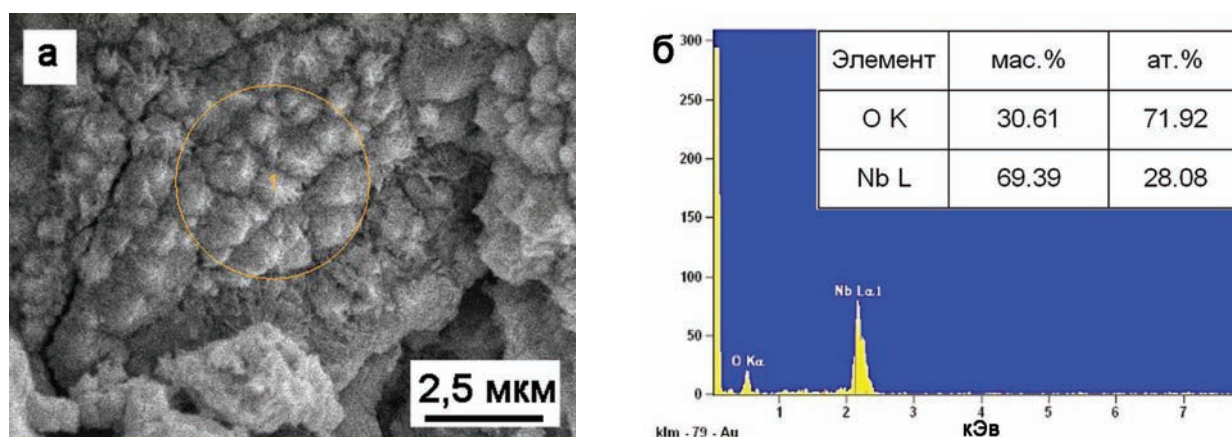


Рис. 5. а) СЭМ-изображение участка поверхности после анодирования; б) ЭДС – спектр и состав анализируемого участка

исследованных образцов после анодирования помимо отражений от ниобиевой подложки появляется ряд дополнительных линий малой интенсивности. Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах анодированных спеченных порошков представляет весьма сложную задачу, во-первых, из-за малой интенсивности дифракционных линий, а во-вторых, совпадающего положения ряда брэгговских пиков для различных кристаллических фаз оксидов ниобия. Тем не менее, сопоставление полученных значений межплоскостных расстояний с табличными данными сделать вывод о соответствии фазового состава АОП орторомбической модификации $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, что коррелирует с результатами комплексного исследования атомной структуры микроконусных АОП на ниобиевой фольге, выполненных в работе [28].

В предыдущих работах [38, 39] нами было показано, что АОП, сформированная на поверхности СП Nb, обладает супергидрофильными свойствами, высокой коррозионной стойкостью в растворе, моделирующем плазму крови, а так-

же улучшенной адсорбцией белка. Таким образом, анодированные по разработанной технологии изделия из спеченного порошка ниобия, могут быть использованы в качестве биосовместимых имплантатов.

Параллельно для изучения строения поверхности образцов до и после анодирования при различных значениях j_a , был применен метод АСМ. Вид АСМ – изображений спеченного порошка Nb (рис. 6а) свидетельствует о том, что поверхность имеет довольно развитый рельеф и характеризуется присутствием удлиненных («волоконистых») образований. Ширина «волокон» находится в диапазоне от 80 до 160 нм, а длина – от 200 до 300 нм. Аналогичное строение СП Nb выявляется и на СЭМ-изображениях СП Nb [37]. По всей видимости, такая морфология поверхности может быть объяснена особенностями изготовления цилиндрических образцов из спеченного порошка ниобия.

После анодирования в течение 1 часа при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$, характер рельефа поверхности практически не меняется, что, скорее всего,

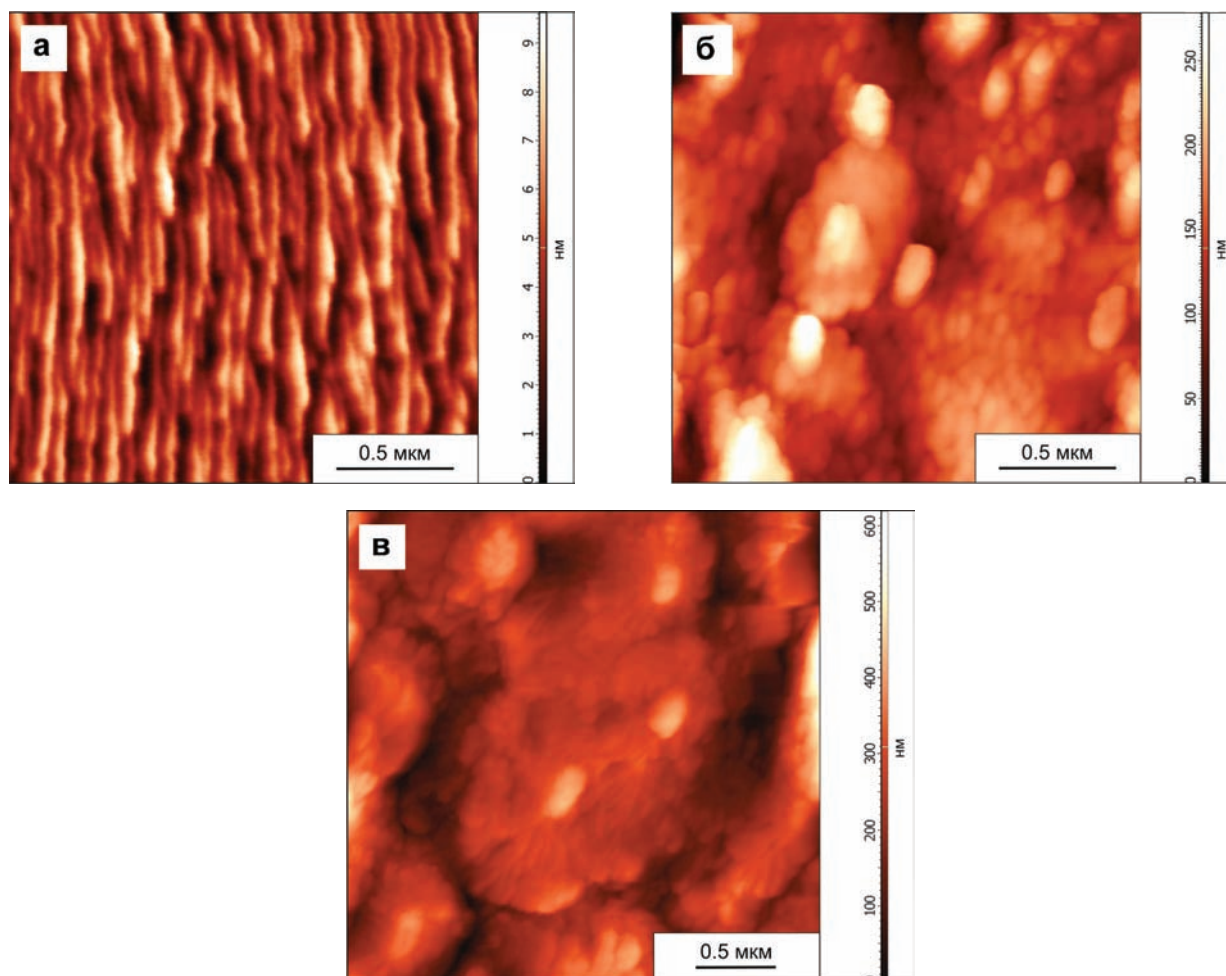


Рис. 6. АСМ-изображения спеченных порошков Nb до (а) и после анодирования в 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\%$ HF при различных плотностях тока: (б) – 0.05 mA/cm^2 ($t_a = 2 \text{ ч}$), (в) – 0.1 mA/cm^2 ($t_a = 1 \text{ ч}$)

связано с тем, что в течение этого времени идет формирование барьерного слоя АОП (рис. 1, кривая 1). При увеличении t_a до 2 часов (рис. 6б) наблюдается изменение рельефа. Наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор ($d_p \sim 10\text{--}20 \text{ nm}$), присутствуют неравномерно расположенные микроконусы разного размера. Эффективные диаметры оснований d_o находятся в интервале от 150 до 600 нм. Высота микроконусов изменяется от 50 до 300 нм. Отсюда следует, что после 2-х часов анодирования при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ на микрочастицах порошка формируется пористая оксидная пленка, на поверхности которой располагаются отдельные микроконусные образования.

Как следует из рис. 6в морфология АОП, сформированной при $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ в течение $t_a = 1 \text{ ч}$, аналогична выявленной методом СЭМ (рис. 3а). На поверхности АОП наблюдаются микроконусные образования различного размера,

расположенные вплотную друг к другу. Оценка размеров оснований микроконусов дает значения в диапазоне от 0.3 до 1.3 мкм, а их высот – 0.3–0.6 мкм, что хорошо коррелирует с данными, полученными при обработке соответствующих СЭМ-изображений (рис. 3, 4).

АСМ-изображения участков поверхности АОП, сформированных в течение 1 часа при больших значениях плотности тока, равных 0.15 mA/cm^2 и 0.2 mA/cm^2 , приведены на рис. 7а, б. На поверхности АОП наблюдаются совокупности округлых микроконусных образований, высота которых достигает 0.6 мкм. Необходимо подчеркнуть, что если в результате анодирования при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 2 \text{ ч}$) поверхность регулярно-пористого слоя АОП присутствуют лишь отдельные микроконусы, то при $j_a = 0.10\text{--}0.20 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$) они полностью покрывают поверхность пленки.

Из анализа распределений микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_o для

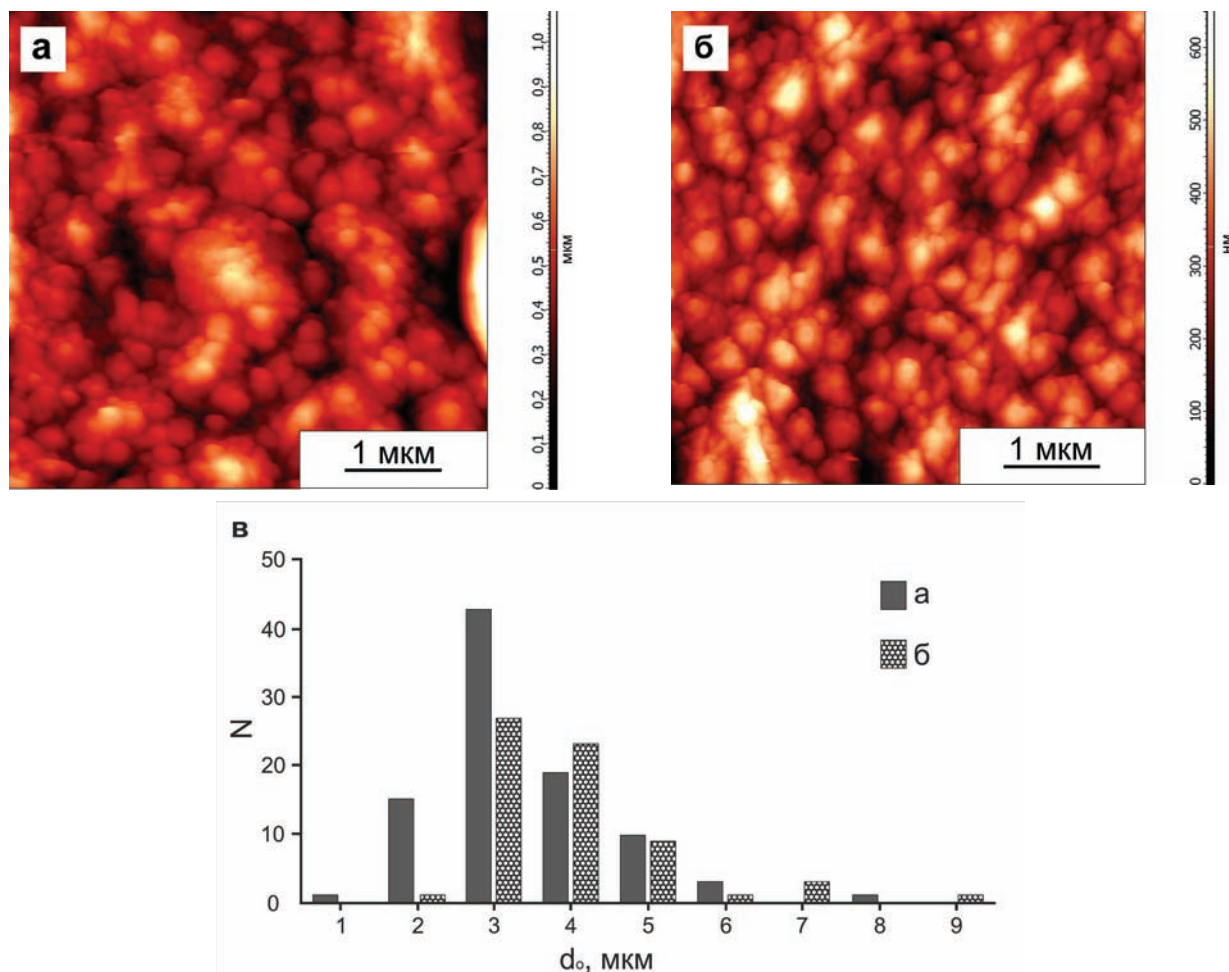


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности спеченных порошков Nb после анодирования в 1 М Н₂SO₄ + 1 % HF, $t_a = 1$ ч при различных плотностях тока: а – 0.2 мА/см²; б – 0.15 мА/см²; в – соответствующие распределения оксидных микроконусов по размерам

участков поверхности с $S = 25$ мкм² (рис. 7в) следует, что для АОП, сформированных при $j_a = 0.15$ мА/см² (рис. 7а), ~ 80 % микроконусов имеют значения d_0 в диапазоне от 0.2 до 0.4 мкм, а средневесовое значение эффективного диаметра основания составляет $\langle d_0 \rangle \approx 0.34$ мкм. Для АОП, полученных при $j_a = 0.2$ мА/см², величина d_0 для ~ 50 % микроконусов находится в диапазоне от 0.2 до 0.3 мкм, а ~ 20 % имеют $0.3 < d_0 < 0.4$ мкм. Средневесовое значение в этом случае $\langle d_0 \rangle \approx 0.29$ мкм. Для АОП, сформированных в течение часа при $j_a = 0.15$ и 0.20 мА/см², микроконусный слой характеризуется более однородным распределением микроконусов по размерам по сравнению с таковым для АОП, сформированной при $j_a = 0.1$ мА/см² (рис. 4).

Подобные микроструктуры ранее были обнаружены в поверхностном слое АОП при анодировании ниобиевой фольги в различных электролитах [7, 15, 18–20, 26, 29, 30], в том числе и в

водных растворах Н₂SO₄ с добавкой HF [18, 20, 26]. Как правило, для получения сплошного микроконусного слоя анодирование в этих электролитах осуществлялось в вольстатическом режиме при напряжении от 20 до 60 В и комнатной температуре, но при большей концентрации HF (1.5–2 мас. %) или увеличенном времени процесса $t_a = 5–12$ ч. Так, в [26] при анодировании ниобиевой фольги в электролите 1 М Н₂SO₄ + 1 мас. % HF при напряжении $U_a = 60$ В микроконусный слой с $d_0 \sim 3–5$ мкм был сформирован за время $t_a = 5$ ч. Кроме того, размер микроконусов, сформированных на фольге в электролитах аналогичного состава, заметно больше выявленного для микроконусных слоев на СП Nb.

Таким образом, анодирование при $j_a = 0.1–0.2$ мА/см² спеченных порошков Nb в водном фторсодержащем электролите (1 М Н₂SO₄ + 1 % HF) при комнатной температуре и в течение 1 часа формирует на поверхности АОП не-

прерывный кристаллический микроконусный слой. Тогда как для получения АОП с аналогичной морфологией на поверхности ниобиевой фольги, как правило, необходимо либо значительное время анодирования, либо увеличение температуры электролита [20, 21, 26]. Имеющиеся представления [21, 29] о зарождении и развитии микроконусов в процессе анодирования ниобиевой фольги, рассматривают полевую кристаллизацию на границе металл/барьерный слой АОП как основную причину их возникновения. При анодировании СП Nb число зародышей кристаллической оксидной фазы Nb_2O_5 , образующихся под действием сильного электрического поля на границе металл-оксид одновременно с ростом барьерного слоя АОП, будет заметно больше, чем при анодировании фольги. Данный факт, по всей видимости, обусловлен как развитым рельефом порошинок (высокой удельной поверхностью спеченного порошка), так и существенным присутствием кислорода в их поверхностном слое [40, 41], что подтверждается результатами ЭДСА.

Таким образом, при анодировании СП Nb в водном фторсодержащем электролите в гальваностатическом режиме при плотности тока в диапазоне $j_a = 0.1-0.2$ мА/см² на поверхности микрочастиц порошка формируется многослойная оксидная пленка в виде совокупности барьерного и регулярного нанопористого слоев, прилежащих к подложке, и верхнего кристаллического микроконусного слоя. Следовательно, можно говорить о том, что с помощью разработанной методики гальваностатического анодирования спеченных порошков Nb может быть получен новый тип оксидных кристаллических микроструктур.

4. Выводы

Впервые исследовано анодирование спеченного порошка ниобия во фторсодержащем водном электролите 1 М H₂SO₄ + 1 % HF в гальваностатическом режиме. Путем изучения кинетики роста АОП установлено, что процесс анодирования ($j_a = 0.05-0.20$ мА/см², $t_a = 1-2$ ч, $T = 21-25$ °C) характеризуется зависимостями $U_a(t)$, типичными для формирования анодно-оксидных пленок пористого/трубчатого типа. Методами СЭМ и АСМ установлено, что анодирование порошковых образцов Nb при таких условиях приводит к формированию гетерогенной АОП общей толщиной около 2 мкм, в которой поверх регулярно пористого оксидного слоя располагается слой, состоящий из кристаллических наноструктури-

рованных микроконусов. Абсолютная смачиваемость, коррозионная стойкость в биосредах, а также и высокая степень адсорбции белка свидетельствуют о перспективности предложенной методики анодной модификации для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Благодарности

Авторы благодарят Л. А. Семенову и А. Н. Яковлева 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. Одынец Л. Л., Орлов В. М. *Анодные оксидные пленки*. Л.: Наука; 1990. 200 с.
2. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Васильев С. Г., Шульга А. М. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015;17(2): 137–152. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/56>
3. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 6–27. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/104>
4. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*. 2005;7: 97–100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.11.012>
5. Choi J., Lim J. H., Lee S. C., Chang J. H., Kim K. J., Cho M. A. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄. *Electrochimica Acta*. 2006;51: 5502–5507. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.024>
6. Tzvetkov B., Bojinov M., Girginov A., Pèbère N. An electrochemical and surface analytical study of the formation of nanoporous oxides on niobium. *Electrochimica Acta*. 2007;52: 7724–7731. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.034>
7. Tzvetkov B., Bojinov M., Girginov A. Nanoporous oxide formation by anodic oxidation of Nb in sulphate-fluoride electrolytes. *J Solid State Electrochem*. 2009;13: 1215–1226. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0651-y>

8. Yoo J. E., Choi J. Surfactant-assisted growth of anodic nanoporous niobium oxide with a grained surface. *Electrochimica Acta*. 2010;55: 5142–5147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.021>
9. Wei W., Lee K., Shaw S., Schmuki P. Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb₂O₅ nanotubes. *ChemComm*. 2012;48: 4244–4246. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CC31007D>
10. Kim H.-K., Yoo J. E., Park J., Seo E. W., Choi J. Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(8): 2675–2678. DOI: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.8.2675>
11. Yoo J. E., Park J., Cha G., Choi J. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films*. 2013;531: 583–587.
12. Шульга А. М., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Ханина Е. Я. Анодное наноструктурирование тантала и ниобия. *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2015;5(31): 498–500.
13. Minagar S., Berndt C. C., Wen C. Fabrication and characterization of nanoporous niobia, and nanotubular tantalum, titania and zirconia via anodization. *J. Funct. Biomater.*, 2015;6: 153–170. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb6020153>
14. Ryshchenko I. M., Lyashok I. V., Gomozov V. P., Vodolazhchenko S. A., Deribo S. G. Formation of nanostructures on the basis of porous anodic niobium oxide. *Functional materials*. 2019;26(4): 729–733. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm26.04.729>
15. Alias N., Rosli S. A., Hussain Z., Kian T. W., Matsuda A., Lockman Z. Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr(VI). *Materials Today: Proceedings*. 2019;17: 1033–1039. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.505>
16. Yao D. D., Rani R. A., O'Mullane A. P., Kalantar-Zadeh K., Ou J. Z. High performance electrochromic devices based on anodized nanoporous Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118(1): 476–481. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp410097y>
17. Rani R. A., Zoolfakar A. S., O'Mullane A. P., Austina M. W., Kalantar-Zadeh K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2: 15683–15703. DOI: [10.1039/c4ta02561j](https://doi.org/10.1039/c4ta02561j)
18. Karlinsey R. L. Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization. *Electrochemistry Communications*. 2005;7: 1190–1194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.08.027>
19. Karlinsey R. L. Self-assembled Nb₂O₅ microcones with tailored crystallinity. *J. Mater. Sci.* 2006;41: 5017–5020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0135-3>
20. Zhao J., Wang X., Xu R., Mi Y., Li Y. Preparation and growth mechanism of niobium oxide microcones by the anodization method. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007;10(4): 31–33. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2458528>
21. Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K., Fushimi K., Aoki Y., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability. *Acta Materialia*. 2009;57: 3941–3946. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.050>
22. Yang, S., Aoki Y., Habazaki H. Effect of electrolyte temperature on the formation of self-organized anodic niobium oxide microcones in hot phosphate–glycerol electrolyte. *Applied Surface Science*. 2011;57: 8190–8195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.041>
23. Yang S., Habazaki H., Fujii T., Aoki Y., Skeldon P., Thompson G. E. Control of morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate–glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2011;56: 7446–7453. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.005>
24. Jung E., Chang J. H., Jeong B.-Y. Fabrication of niobium oxide nanorods by the anodization method. *Journal of the Korean Electrochemical Society*. 2011;14(4): 196–200. DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2011.14.4.196>
25. Jeong B.-Y., Jung E. H. Micro-mountain and nano-forest pancake structure of Nb₂O₅ with surface nanowires for dye-sensitized solar cells. *Met. Mater. Int.* 2013;19(3): 617–622. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12540-013-3035-5>
26. Skatkov L., Lyashok L., Gomozov V., Tokareva I., Bayrachniy B. Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2014;4(2): 75–83. DOI: <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0050>
27. Jeong B.-Y., Jung E.-H., Kim J.-H. Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization. *Applied Surface Science*. 2014;307: 28–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.111>
28. Shaheen B. S., Davenport T. C., Salem H. G., Haile S. M., Allam N. K. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones. *MRS Communications*. 2015;5(03): 495–501. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.43>
29. Bianchin A. C. V., Maldaner G. R., Fuhr L. T., Beltrami L. V. R., Malfatti C. F., Rieder E. S., Kunst S. R., Oliveira C. T. A model for the formation of niobium structures by anodization. *Materials Research*. 2017;20(4): 1010–1023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0392>
30. Wally Z. J., van Grunsven W., Claeysens F., Goodall R., Reilly G. C. Porous titanium for dental implant applications. *Metals*. 2015;5: 1902–1920; DOI: <https://doi.org/10.3390/met504190>

31. Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. Titanium nanostructures for biomedical applications. *Nanotechnology*. 2015;26: 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>
32. Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлева Н. М., Толстик В. Е., Шелухина А. И., Шульга А. М. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании. *Журнал технической физики*. 2018;88(9): 1377–1383. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46424.25-18>
33. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al. *Уч. зап. ПетрГУ*. 2015;147(2): 81–86. Режим доступа: <http://uchzap.petrso.ru/files/n147.pdf>
34. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2016;9: 54–62. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0207352816090134>
35. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Структура и свойства нанопористых анодных оксидных пленок на алюминиде титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 135–145. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/724>
36. ГОСТ 26252-84. Порошок ниобиевый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1990. 47 с.
37. Шульга А. М., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия. *Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах»*. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси; 2016. с. 366–370.
38. Яковлева Н. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Шульга А. М., Чупахина Е. А., Васильев С. Г. Электрохимическое анодирование спеченных порошков металлов и сплавов. *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХ-ТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов»*. Апатиты: Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН; 2018;1(9): 479–484.
39. *Модуль обработки изображений Image Analysis P9: справочное руководство*. М.: НТ-МДТ; 2014. 482 с.
40. Habazaki H., Ogasawara T., Konno H., Shimizu K., Nagata S., Skeldon P., Thompson G.E. Field crystallization of anodic niobia. *Corrosion Science*. 2007;49(2): 580–593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.005>
41. Habazaki H., Yamasaki M., Ogasawara T., Fushimi K., Konno H., Shimizu K., Izumi T., Matsuoka R., Skeldon P., Thompson G.E. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium. *Thin Solid Films*. 2008;516(6): 991–998. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.127>

Информация об авторах

Яковлева Наталья Михайловна, д. ф.-м. н., профессор, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nmyakov@petrsu.ru, nmyakov@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

Шульга Алиса Михайловна, инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: shulga.alisa@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-3844-7110>

Степанова Кристина Вячеславовна, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

Кокатев Александр Николаевич, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nelan-oxid@bk.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

Руднев Владимир Сергеевич, д. х. н., заведующий лабораторией, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-1953-5617>

Лукиянчук Ирина Викторовна, к. х. н., старший научный сотрудник, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Курявый Валерий Георгиевич, к. х. н., старший научный сотрудник, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: kvg@dvo.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Краткие сообщения

К 90-летию лауреата Нобелевской премии академика Жореса Ивановича Алфёрова

© 2020 Э. П. Домашевская

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

Жорес Иванович Алфёров родился 15 марта 1930 в городе Витебске, Белорусская ССР. Окончил с золотой медалью среднюю школу № 42 в Минске. В 1952 году окончил факультет электронной техники Ленинградского электротехнического института имени В. И. Ульянова (Ленина) (ЛЭТИ), куда был принят без экзаменов.

С 1953 года работал в Физико-техническом институте имени А. Ф. Иоффе АН СССР в должности младшего научного сотрудника в лаборатории В. М. Тучкевича и принимал участие в разработке первых отечественных транзисторов и силовых приборов из германия, став кандидатом физико-математических наук в 1961 году. В 1970 году Алфёров защитил докторскую диссертацию, обобщив новый этап исследований гетеропереходов в полупроводниках, и получил степень доктора физико-математических наук. В 1972 году Алфёров стал профессором, а через год – заведующим базовой кафедрой оптоэлектроники ЛЭТИ.

Ж. И. Алфёров избран академиком АН СССР (ныне РАН) в 1979 году.

В 1987 году он возглавил Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР и только в 2003 году оставил пост директора ФТИ, исполняя функции его научного руководителя до 2006 года. Параллельно с этими высокими постами Ж. И. Алфёров с 1988 г. (с момента основания) был деканом физико-технического факультета СПбГУ.

С начала 1990-х годов Ж. И. Алфёров активно занимался исследованием свойств наноструктур пониженной размерности, в том числе, квантовых проволок и квантовых точек. В 1990–1991 годах был избран вице-президентом АН СССР, председателем Президиума Ленинградского научного центра. С 2003 года – председатель Научно-образовательного комплекса «Санкт-Петербургский физико-технический на-

учно-образовательный центр» РАН. Главный редактор журнала «Письма в Журнал технической физики», почётный академик Российской академии образования, Вице-президент РАН, председатель президиума Санкт-Петербургского научного центра РАН.

Был главным редактором журнала «Физика и техника полупроводников», членом редакционной коллегии журнала «Поверхность: Физика, химия, механика», членом редакционной коллегии журнала «Наука и жизнь». Был членом правления Общества «Знание» РСФСР.

Ж. И. Алфёров является автором более пяти-сот научных работ, трёх монографий и пятидесяти изобретений. Индекс Хирша – 52. Его исследования сыграли огромную роль в развитии не только физики, но и информатики.

Депутат Госдумы РФ от КПРФ, являлся инициатором учреждения в 2002 году премии «Глобальная энергия», до 2006 года возглавлял Международный комитет по её присуждению. Являлся ректором-организатором нового Академического университета в городе Санкт-Петербург. 5 апреля 2010 года Алфёров был назначен научным руководителем инновационного центра в Сколково, с 2010 года – сопредседателем Консультативного научного Совета Фонда «Сколково».

Советский и российский физик, последний из ушедших от нас российских лауреатов Нобелевской премии по физике, получивший премию 2000 года за разработку полупроводниковых гетероструктур и создание быстрых опто-и микроэлектронных компонентов, академик Российской академии наук, почётный член Академии наук Молдавии (с 2000 г.), почётный член Национальной Академии наук Азербайджана (с 2004 года), иностранный член Национальной академии наук Белоруссии, почётный



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

член Национальной Академии наук Армении (с 2011 года), почетный доктор Воронежского государственного университета (с 2013 года).

Научное сотрудничество и взаимодействие воронежских физиков с Ж. И. Алферовым зародилось в начале семидесятых годов XX века на международных конференциях по химической связи в полупроводниках и твердых телах в Минске, которые регулярно проводил директор Института физики твердого тела и полупроводников БССР, академик Белорусской ССР Николай Николаевич Сирота. В этих конференциях принимали участие многие выдающиеся ученые из США и Европы. На одной из таких конференций 1970 года в Минске молодой физик из ВГУ Эвелина Домашевская услышала пленарный доклад по гетероструктурам на полупроводниковых соединениях A^3B^5 молодого известного доктора наук из Ленинграда Жореса Алферова, только что вернувшегося из США, где он проходил стажировку. Впоследствии физики ВГУ установили не только научные контакты с лабораторией Ж. И. Алферова в ФТИ им А. Ф. Иоффе (Ленинград), но стали посылать своих студентов в эту лабораторию на многомесячные преддипломные практики и стажировки. Руководила этими практиками старший преподаватель ВГУ Э. П. Домашевская. Один из таких воронежских студентов Иван Арсентьев, выпускник кафедры физики твердого тела, вернулся после окончания ВГУ в лабораторию Ж. И. Алферова в ФТИ, стал Лауреатом Всесоюзной премии Ленинского Комсомола в числе ведущих технологов за разработки технологий гетероструктур, защитил докторскую диссертацию, работает ведущим научным сотрудником ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН (С.-Петербург) и в настоящее время является заведующим Совместной лабораторией ФТИ РАН – ВГУ со стороны РАН. Со стороны ВГУ заведующим Совместной лабораторией является молодой доктор наук Павел Середин, который в 2012 году защитил докторскую диссертацию «Субструктура и оптические свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе A^3B^5 » под руководством профессора Э. П. Домашевской по объектам, изготовленным в лаборатории «Полупроводниковая люминесценция и инжекционные излучатели» ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

За многие годы сотрудничества с ФТИ им А. Ф. Иоффе мы организовали в Воронеже несколько Семинаров по гетероструктурам, один из которых провели накануне присуждения академику Ж. И. Алферову Нобелевской премии в 2000 году на базе отдыха, расположенной в лесу



Жорес Иванович Алферов с Дипломом Почетного Доктора ВГУ 10.09. 2013

на живописном берегу реки Усманка под Воронежем. В работе семинара принимали участие не только ученые из ведущих научных центров С.-Петербурга, Москвы, Нижнего Новгорода, но и разработчики полупроводниковых приборов и гетероструктур. Участники конференции во главе с Жоресом Ивановичем совершили экскурсию на тогда еще «живую» чистую технологическую зону НПО «Электроника», площадям и оснащению которой он даже позавидовал.

В 2003 году, уже после присуждения ему Нобелевской премии, Ж. И. Алферов организовал большую Международную конференцию лауре-



Оргкомитет Семинара по гетероструктурам 2000 года. Слева направо: зав. кафедрой ФТТ ВГУ Э. П. Домашевская, директор ФТИ им А. Ф. Иоффе РАН академик Ж. И. Алферов (председатель Оргкомитета), ведущий сотрудник ФТИ РАН И. Н. Арсентьев (выпускник физфака ВГУ), зав. кафедрой физики Воронежского государственного университета инженерных технологий Н. Н. Безрядин (выпускник физфака ВГУ)



Ж. И. Алферов и Э. П. Домашевская на встрече с лауреатами Нобелевских премий в честь празднования 250-летия Санкт-Петербурга 18 июня 2003 года

атов Нобелевских премий в области естественных наук, посвященную 300-летию основания С.-Петербурга, проходившую в президиуме С.-Петербургского Центра РАН и Концертном зале Зимнего Дворца, на которую пригласил профессора Э. П. Домашевскую.

В последствии Лауреат Нобелевской премии Ж. И. Алферов приезжал в Воронеж с лекциями в 2007 году, которые он читал в переполненных аудиториях не только в ВГУ, но и в ВГТУ.

В следующем 2008 году уже в Санкт-Петербурге, в Научно-образовательном комплексе «Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр» РАН, состоялся очередной Международный симпозиум по гетероструктурам и наноструктурам, на котором профессор Э. П. Домашевская представляла результаты совместных исследований атомного и электронного строения эпитаксиальных гетероструктур на основе полупроводниковых соединений типа A^3B^5 , полученных в ФТИ РАН, которые легли в основу докторской диссертации самого молодого на физфаке доктора физ.-мат наук, теперь уже профессора Павла Середина (на фото 2007 года стоит за Ж. И. Алферовым).

И, наконец, 9-го сентября 2013 года Ученый Совет Воронежского университета вручил Жоресу Ивановичу Алферову Диплом и мантию Почетного доктора наук ВГУ во время чтения Актовой лекции «Прорывные технологии второй половины XX века и их современная роль»



Лауреат Нобелевской премии академик Ж. И. Алферов читает нобелевскую лекцию по гетероструктурам в Большой физической аудитории имени профессора М. А. Левитской, на задней стене которой располагается фреска с изображением Марии Афанасьевны в окружении ее учеников (ВГУ, 21.11.2007)



Коллектив кафедры физики твердого тела и наноструктур с Ж. И. Алферовым после его лекции в 25 лаборатории ВГУ 21 ноября 2007 года



Олицетворение дружбы и научного сотрудничества воронежской и питерской науки. Ж. И. Алферов и Э. П. Домашевская сразу после лекции Жореса Ивановича в Большой физической аудитории им. М. А. Левитской

«С глубокой благодарностью принимаю Ваше предложение быть избранным Почетным доктором Воронежского государственного университета. Это большая честь для меня - стать Почетным доктором ВГУ», – так ответил Жорес Иванович на предложение ректора ВГУ Дмитрия Александровича Ендовицкого.

Как всегда, Актовая лекция академика Ж. И. Алферова на расширенном ученом совете проходила в переполненном слушателями актовом зале ВГУ.



Профессор Э. П. Домашевская представляет результаты Совместных исследований ВГУ и ФТИ РАН на Международном симпозиуме по гетеро- и наноструктурам в С.-Петербурге 2008 года под председательством Ж. И. Алферова



Ж. И. Алферов, Э. П. Домашевская и И. Н. Арсентьев перед началом Международного симпозиума по гетеро/наноструктурам в кабинете Председателя Оргкомитета. С.-Петербург, 2008 год



Лауреат Нобелевской премии Ж. И. Алферов и ректор ВГУ Д. А. Ендовицкий во время чтения Актовой лекции сразу после вручения Диплома Почетного доктора ВГУ



Слушатели Актовой лекции Почетного доктора ВГУ академика Ж. И. Алферова в актовом зале ВГУ 6 сентября 2013 года. В первом ряду пятая слева сидит жена академика Тамара Георгиевна Алферова, знаменитая красавица из Воронежа, дочь известного воронежского солиста музыкального театра Георгия Дарского, сопровождавшая Жореса Ивановича в той последней поездке в Воронеж



Ж. И. Алферов после вручения Диплома Почетного Доктора ВГУ среди сотрудников и студентов. Слева от него ректор Д. А. Ендовицкий, справа Заслуженный деятель науки РФ, профессор Э. П. Домашевская

В последний приезд Жорес Иванович с супругой Тамарой Георгиевной в качестве приглашенных гостей ректора ВГУ пробыли в Воронеже около недели и посетили многие достопримечательности не только ВГУ, но и его окрестности.

В музее ВГУ и его отделе редких книг с уникальными старинными фолиантами, многие из которых унаследованы из библиотеки Юрьев-

ского университета, почетных гостей знакомил известный историк, директор Зональной научной библиотеки ВГУ Аркадий Юрьевич Минаков. И надо было видеть, с каким вниманием Жорес Иванович слушал рассказ об удивительной истории нашего университета и с каким неподдельным интересом рассматривал его экспонаты, фотографии и особенно древние фолианты!

На следующий день после встречи с Воронежским губернатором А. В. Гордеевым была запланирована поездка в заповедник «Галичья Гора», основанным учеными биологического факультета еще в 1925 году на территории Липецкой области, ранее входившей в Воронежскую область, а еще раньше в огромную Воронежскую губернию. Здесь дорогих гостей встречала приветливая русская природа бабьего лета и ее уникальные обитатели, которых опекают не менее замечательные люди – сотрудники заповедника, истинные подвижники, преданные своему делу, живущие вдали от цивилизации.

В эти же дни состоялось интереснейшее посещение Музея поэта Веневитинова в его родовом поместье в селе Ново-Животинное.



В музее ВГУ (слева направо) директор библиотеки ВГУ А. Ю. Минаков, академик Ж. И. Алферов, ректор ВГУ Д. А. Ендовицкий и Э. П. Домашевская



Жорес Иванович и Тамара Георгиевна в заповеднике «Галичья Гора»

А завершилась эта насыщенная бурными событиями неделя последнего пребывания в Воронеже поездкой академика Ж. И. Алферова вместе с ректором ВГУ Д. А. Ендовицким на нашу знаменитую базу отдыха «Веневиново» для выступления и диалогов на встрече с деканами, преподавателями и учителями школ, подопечных ВГУ.



На фоне памятника поэту Веневитинову Жорес Иванович и Тамара Георгиевна с директором музея (первая слева)



Академик Ж. И. Алферов и ректор ВГУ Д. А. Ендовицкий (в центре) с преподавателями ВГУ и учителями школ на базе отдыха ВГУ «Веневиново».

В памятные дни празднования 100-летия ВГУ 14-го сентября 2018 года на площади перед университетом открылся сквер ученых ВГУ с аллеей Нобелевских лауреатов, связанных судьбой с Воронежем, среди которых два литератора Иван Бунин и Михаил Шолохов и три физика. В их числе выпускник ВГУ Павел Черенков, выпускник 11-ой воронежской школы, расположенной рядом с ВГУ, Николай Басов и Почетный доктор ВГУ Жорес Алферов. Автором мемориальных скульптурных сооружений, олицетворяющих смысл открытий и заслуг нобелевских лауреатов перед человечеством, является молодой воронежский скульптор

Максим Дикунев из династии знаменитых воронежских скульпторов Пак-Дикуневых.

Вскоре после окончания череды торжеств юбилейного года ВГУ 1-го марта 2019 года пришла трагическая весть о смерти нашего дорогого учителя и друга Жореса Ивановича Алферова. На следующий день у траурного стенда с портретом Жореса Ивановича и цветами первым был ректор ВГУ Дмитрий Александрович Ендовицкий, обратившийся к преподавателям и студентам с памятными словами благодарности судьбе и провидению, приведшим в стены нашего славного Воронежского университета гениального ученого мира



Открытие сквера ученых и аллеи Нобелевских лауреатов 14 сентября 2018 года

и великого патриота России. Среди многих выступавших со скорбными, но благодарными словами прозвучали искренние стихи одного из ветеранов ВГУ, Владимира Семеновича Листенгартена.

На смерть Ж. И. Алферова

Скорбим, и скорбь пройдет не скоро.
Поднявшись прямо до небес,
Ушел в тот мир от нас Алферов
С прекрасным именем Жорес.

Ученый с именем огромным,
Науку двигавший вперед,
Он в жизни был простым и скромным,
России Сын и Патриот.

Он ВГУ был очень нужный,
Звучавший здесь. И вот уже...
Он был нам свой и очень дружный,
И навсегда останется в душе.

Так имя Великого Гражданина и Гениального ученого Жореса Ивановича Алферова вошло в жизнь и душу нашего Воронежского университета и славного города Воронежа и навеки пребудет в нем.

Примечание: В начале статьи использованы официальные биографические сведения о Ж. И. Алферове, взяты на сайте ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Информация об авторе

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



Конденсированные среды и межфазные границы

Краткие сообщения

Поздравляем профессора Павла Павловича Федорова

16 апреля 2020 г. исполняется 70 лет со дня рождения Федорова Павла Павловича, инженера химика-технолога, доктора химических наук, профессора по специальности «Кристаллография, физика кристаллов», заведующего отделом нанотехнологий Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

В своей работе П. П. Федоров, опираясь на глубокое знание физико-химического анализа, объединяет методические подходы неорганической химии, кристаллографии и фотоники. Его научные интересы, сосредоточенные в области материаловедения, затрагивают области химии неорганических фторидов, роста кристаллов, термодинамики гетерогенных равновесий, кристаллохимии, нанотехнологии и т. д. Им проведены разработки новых функциональных материалов в виде монокристаллов, стекол, стеклокерамики, керамики (в том числе лазерной), порошков, наноматериалов, композитов, для использования в качестве лазеров, сцинтилляторов, люминофоров, конструкционных оптических и акустооптических материалов, твердых электролитов, материалов для биомедицинских приложений. Не теряя из виду конкретные научные задачи и их возможные приложения, П. П. Федоров тяготеет к постановке и решению общих проблем. Из работ последних лет можно отметить работы по закономерностям синтеза и эволюции ансамблей наночастиц, в т. ч. доказательства реализации неклассического механизма роста кристаллов за счет когерентного срастания наночастиц.

П. П. Федоров систематически ведет педагогическую и научно-организационную работу. Под его руководством выполнено более 40 дипломных работ, защищено 9 кандидатских диссертаций, он консультировал 3 докторские диссертации. Его отличает умение организовывать научные коллективы, в т. ч. неформальные. Он широко привлекает молодежь к научной работе.

П. П. Федоров является лауреатом премии АН СССР и АН ЧСАН 1989 г., награжден меда-



лью «В память 850-летия Москвы», медалью Го Мо-жо АН КНР, дипломами Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации «100 лучших изобретений России» за 2012 и 2013 гг. П. П. Федоров – член Совета Международной организации по росту кристаллов, научных советов РАН по физической химии, физике конденсированных сред, неорганической химии.

П. П. Федорова отличает высокая научная активность. Им опубликовано более 900 научных работ, индекс Хирша – 38 (по данным Web of Science), сделано 35 изобретений.

В том числе следующие монографии:

1. Попов П. А., Федоров П. П. *Теплопроводность фторидных оптических материалов*. Брянск: группа компаний «Десяточка»; 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1.

2. Беккер Т. Б., Федоров П. П., Кох А. Е. *Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B//O, F*. Новосибирск: Изд. СО РАН; 2016. 217 с. ISBN 978-5-7692-1477-6.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

3. Федоров П. П. *Архаическое мышление: вчера, сегодня, завтра*. Издание третье, существенно переработанное и значительно дополненное. М.: ЛЕНАНД; 2017. 344 с.

4. Федоров П. П. *Где проходит граница между наукой и лженаукой? Количественный критерий и признаки лженауки*. М.: ЛЕНАНД; 2019. 146 с. ISBN 978-5-9710-6505-0.

5. Федоров П. П. *Этюды по физико-химическому анализу* / Сб. статей. М.: Наука; 2019. 191 с. ISBN 978-5-02-040205-8.

Коллектив химического факультета ВГУ давно знаком с Павлом Павловичем – он является председателем секции Физико-химический анализ Всероссийской конференции с международным участием «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ», которая организу-

ется и проводится Воронежским государственным университетом с периодичностью раз в три года. Его пленарные доклады всегда отличаются высоким научным уровнем, вызывают заинтересованное обсуждение, собирают обширный круг молодых ученых.

Павел Павлович является членом редколлегии и рецензентом журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», консультирует и оказывает поддержку в его продвижении в международные научные базы цитирования, и мы благодарим его за отзывчивость и помощь в работе над каждым выпуском статей.

Поздравляя профессора, д. х. н. П. П. Федорова с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, дальнейших успехов в научной, научно-организационной и педагогической деятельности во славу российской академической науки.

*Коллектив химического факультета Воронежского государственного университета,
редколлегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»*



Конденсированные среды и межфазные границы

ШАБЛОН ДЛЯ СТАТЬИ – редакция 2020 года

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

Статьи представляются в текстовом редакторе **Microsoft Word 2003** версии.

Шрифт набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию __.__.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации __.__.2020

Опубликована онлайн __.__.2020

УДК 537.226

Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

(заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

©2020 Н. Н. Афонин^{*а}, В. А. Логачева^б

^аВоронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация
(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

^бВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

Цель статьи: Актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

Экспериментальная часть: Даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

Выводы: Излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

Ключевые слова: Должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования. Рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10.

Источник финансирования: В этом разделе указываются организации, оказавшие финансовую поддержку.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант №.)

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 000-000. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

*Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru (автор, ответственный за переписку)

Received __. __.2020
Accepted __. __.2020
Published online __. __.2020

Modeling of Interdiffusion and Phase Formation in the Thin-Film Two-Layer System of Polycrystalline Oxides Titanium and Cobalt

(строчно-прописными буквами)

©2020 N. N. Afonin^{*,a}, V. A. Logacheva^b

^aVoronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation
(адрес берется с английского сайта организации)

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

Abstract

Переводится на английский язык текст аннотации

Purpose:

Experimental:

Conclusions:

Keywords:

Funding: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No.)

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 000-000. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

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

Основной текст статьи излагается в определенной последовательности.

В 2020 году все статьи будут переводиться на английский язык, требования к русскоязычной версии статьи, отдаваемой в перевод:

1. Автор должен снабжать статью глоссарием, охватывающим все отраслевые термины для нее.
2. Избегать длинных предложений (4 и более строк)
3. Избегать сложносочиненных предложений.
4. Избегать последовательных оборотов в родительном падеже (не более 3-х в одном предложении).
5. Избегать большое количество причастных и деепричастных обороты (в одном предложении их не должно быть более 2-х).
6. Автор должен сообщить свой e-mail и сотовый телефон, чтобы переводчик смог связаться с ним для консультации по непонятным частям текста.

1. Введение / Introduction

ВВЕДЕНИЕ (1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источников и сравнить взгляды авторов; часть источников должна быть англоязычной. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Пример оформления:

Равновесия с участием галогенидов индия и галлия имеют большое значение при создании новых каркасно-канальных структур, содержащих кластеры металла [1], для разработки новых источников света [2, 3], а также для глубокой очистки соответствующих простых веществ-металлов.

Ссылаться нужно в первую очередь на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Желательно использовать 20–30 источников. Из них за последние 3 года – не менее 20, иностранных – не менее 15. Следует указать фамилии авторов (необходимо в описание вносить всех авторов, не сокращая их до трех, четырех и т. п.), название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их доступных электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки, ссылки на неопубликованные источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

2. Экспериментальная часть / Experimental

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

3. Результаты и обсуждение / Results and discussion

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (6–8 стр.) – Результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или Math Type** по левому краю. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

Пример оформления:

2.1. Рентгенодифракционные исследования

Пример оформления подрисуночных подписей в тексте: рис. 1, кривая 1, (Fig. 1, curve 1), рис. 2б (Fig. 2b).

Список подрисуночных подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском** языках представляются отдельными файлами в формате *.tif, *.jpg, *.cdr, *.ai с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

Пример оформления рисунков:

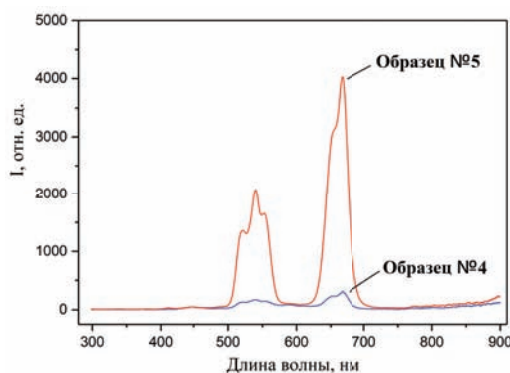


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов № 4 и 5. Накачка образцов производилась лазером с длиной волны 974 нм

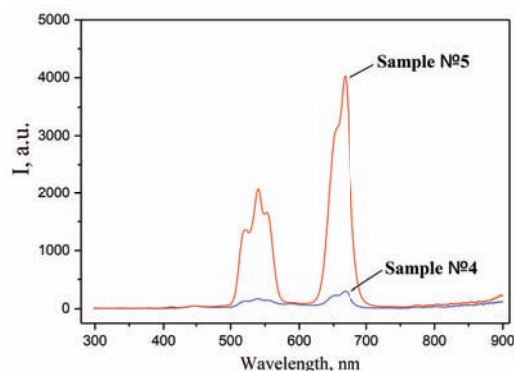


Fig. 5. Luminescence spectra of samples No. 4 and 5. The wavelength of the pumping laser is 974 nm

Пример оформления таблиц:

Таблица 1. Условия синтеза и практический выход образцов

Номер образца	Шифр образца	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Соотношения исходных реагентов, мол. (M, Ln)(NO ₃) _x :NaF:NaNO ₃	Практический выход, масс.%
1	F1804	300	1	1:3:2	87.0
2	F1814	300	1	1:3:2	86.2
3	F1826	300	3	1:3:2	91.2
4	F1699	400	1	1:3:10	77.2
5	F1836	400	3	1:3:2	76.0

Table 1. Synthesis conditions and actual yield

Sample No.	Sample code	Annealing temperature, °C	Annealing time, hours	Concentrations of the starting materials, mol. (M, Ln)(NO ₃) _x :NaF:NaNO ₃	Actual yield, %
1	F1804	300	1	1:3:2	87.0
2	F1814	300	1	1:3:2	86.2
3	F1826	300	3	1:3:2	91.2
4	F1699	400	1	1:3:10	77.2
5	F1836	400	3	1:3:2	76.0

4. Выводы / Conclusions

ЗАКЛЮЧЕНИЕ или ВЫВОДЫ (1 абзац) – Заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные результаты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

Благодарности / Acknowledgements

В этом разделе следует упомянуть организации и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью.

Конфликт интересов / Conflict of interests

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

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

Список литературы

Библиографическое описание документов оформляется в соответствии со стандартом **VANCOUVER STYLE**. Включаются только рецензируемые источники.

Примеры оформления:

Статьи в научных журналах

1. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкопленочной системе Fe–TiO₂. *ФТП*. 2017;51(10): 1351–1356. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.10.45012.8531>

2. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Min C., Ivkov S. A., Avilov S. V. Влияние температуры газотранспортного синтеза на морфологию кристаллов ZnO. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 513–520. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/160/84>

Книги и монографии

3. Кофстад П. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов*. М.: Мир; 1975. 396 с.

4. McCafferty E. *Introduction to corrosion science*. New York: Springer; 2010. 583 p.

5. Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 363 p.

Материалы конференции

6. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

Интернет ресурс

7. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Диссертация

8. Попов П. А. Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов. *Дисс. ... док. ф.-м. н. М.*: МГТУ им. Баумана; 2015. 532 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007965483>

References

Примеры оформления: Vancouver Style, стандарт APA.

Journal article

1. Afonin N. N., Logacheva V. A. Interdiffusion and phase formation in the Fe–TiO₂ thin-film system. *Semiconductors*. 2017;51(10): 1300–1305. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782617100025>

2. 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;18(4): 513–520. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/160/84> (In Russ., abstract in Eng.)

Book: print

3. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience; 1972. 382 p.

4. Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 363 p.

5. Tretyakov Yu. D. *Tverdogfaznye reaktsii* [Solid phase reactions]. Moscow: Khimiya Publ.; 1978. 360 p. (In Russ.)

Если нет переведенной версии, дается транслитерированное название. Транслитерируются фамилии авторов и русскоязычные названия источников. В квадратных скобках переводятся на английский язык названия статей, монографий, сборников статей, конференций. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки (In Russ.).

Conference proceeding: individual paper

6. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

Website

7. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Dissertation

8. Popov P. A. *Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов* [Thermal conductivity of solid-state optical materials based on inorganic oxides and fluorides]. *Diss. DSc in physics and mathematics*. Moscow: Bauman MSTU Publ.; 2015. 532 p. Available at: <https://search.rsl.ru/record/01007965483> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна; электронная почта. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://journals.vsu.ru/kcmf/user/register>).

Пример оформления:

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественно-научных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>.

Nikolay N. Afonin, DSc in Chemistry, Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>.

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Vera A. Logachova, PhD in Chemistry, Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Valery V. Voronov, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

All authors have read and approved the final manuscript.

Сопроводительные документы: (пересылаются в формате PDF)

Сопроводительное письмо (с указанием возможности открытой публикации).

Лицензионный договор (*подписывается всеми авторами*) <https://journals.vsu.ru/kcmf/navigationMenu/view/authorguidelines>

Пример глоссария: (формируется отдельным файлом)

Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag–Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

С. Н. Грушевская, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

Parameters of Oxide Films Anodically Formed on Ag–Zn Alloys with Different Concentrations of Vacancy Defects in the Surface Layer

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Автор для переписки – Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru,

tel.: +7(903) 857-32-08.

Анодное окисление	Anodic oxidation
Вольтамперометрия	Voltammetry
Вольтамперограмма	Voltammogram
Диффузионно-лимитируемый	Diffusion-limited
Изопропиловый спирт	Isopropyl alcohol
Коррозионный потенциал	Open-circuit potential
Коттрелевские координаты	Cottrel coordinates
Кулонометрия	Coulometry
Обесцинкование	Dezincification
Оксидообразование	Oxide formation
Перенапряжение	Overpotential
Поляризация	Polarization
Потенциал свободной коррозии	Open-circuit potential
Потенциодинамический	Potentiodynamic
Потенциостат	Potentiostat
Реактивы классификации «х.ч.»	Chemically pure reagents
Рентгеновская дифрактометрия	X-ray diffractometry
Сверхравновесные вакансии	Superequilibrium vacancies
Селективное растворение (СР)	Selective dissolution (SD)
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy
Структурно-разупорядоченный	Structure-disordered
Токовая эффективность / Выход по току	Current efficiency
Токовый транзиент	Current transient
Универсальная газовая постоянная	Universal gas constant
Фотопотенциал	Photopotential
Хронопотенциометрия	Chronopotentiometry
Хронопотенциограмма	Chronopotentiogram / Potential transient
Хроноамперометрия	Chronoamperometry
Хроноамперограмма	Chronoamperogram / Current transient
Электроотрицательный	Electropositive
Электроположительный	Electronegative
Энергодисперсионный микроанализ	Energy-dispersive microanalysis
Эпоксидная смола	Epoxy resin

КОРРЕКТУРА

Текст, передаваемый в перевод, является окончательным и не подлежит каким-либо правкам после его перевода. Все вопросы автор обсуждает непосредственно с переводчиком. Корректурa английского текста статьи осуществляется в вордовском файле с использованием функции исправлений:

<https://support.office.com/ru-ru/article/%D0%98%D1%81%D0%BF%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F-%D0%B2-word-197ba630-0f5f-4a8e-9a77-3712475e806a>

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем **в трехдневный срок**. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах. Исправления вносятся в pdf файл статьи, выбрав инструменты “выделение” и “комментарии и пометки”.



Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy)

Аннотации на английском языке

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

Received 26 January 2020

Accepted: 15 March 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis of Upconversion Luminophores Based on Calcium Fluoride

©2020 A. A. Alexandrov^{a,b}, M. N. Mayakova^b, V. V. Voronov^b, D. V. Pominova^b, S. V. Kuznetsov^b,
A. E. Baranchikov^c, V. K. Ivanov^c, E. I. Lysakova^a, P. P. Fedorov^b

^aMIREA - Russian Technological University,
86 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119571, Russian Federation

^bProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov str., Moscow 119991, Russian Federation

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
31 Leninsky prospekt, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The aim of our study was to synthesize a luminophore based on calcium fluoride doped with rare-earth elements: 5 % Yb and 1 % Er, using the molten salt synthesis method.

NaNO₃ was used as a solvent and sodium fluoride NaF served as the fluorinating agent. The obtained samples were analysed and described using X-ray powder diffraction analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, and luminescence spectroscopy.

During the study we also investigated the effect of the synthesis conditions on the phase composition and the particles morphology. It was determined that single-phase samples (solid solutions based on calcium fluoride) can only be obtained at a temperature of at least 400 °C, with the optimal exposure time being 3 hours. The composition of the obtained samples was determined. It differs from the nominal composition and can be described as Ca_{0.88}(Yb, Er)_{0.06}Na_{0.06}F₂. It was demonstrated that the parallel insertion of sodium and rare-earth element ions increases the solubility limit of sodium fluoride in calcium fluoride. The luminescence efficiency was 1.21 %.

As a result of this study we obtained a new material with upconversion properties.

Keywords: luminophores, molten salt synthesis, inorganic fluorides, upconversion, nanopowders, rare-earth elements.

For citation: Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Lysakova E. I., Fedorov P. P. Synthesis of upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(1): 3–10. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

Information about the authors

Alexander A. Alexandrov, MSc student, MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after Lomonosov, Moscow, Russian Federation; research technician, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: alexandrov1996@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7874-7284>.

Mariya N. Mayakova, PhD in Chemistry, Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: mn.mayakova@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

✉ Alexander A. Alexandrov,
e-mail: alexandrov1996@yandex.ru



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Valery V. Voronov, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Daria V. Pominova, PhD in Physics and Mathematics, Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: pominovadv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

Sergey V. Kuznetsov, PhD in Chemistry, Leading Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Alexander E. Baranchikov, PhD in Chemistry, Head of the Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2378-7446>.

Vladimir K. Ivanov, DSc in Chemistry, Associate Member of the Russian Academy of Sciences, Director of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Elena I. Lysakova, PhD in Chemistry, Associate Professor, MIREA - Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after Lomonosov, Moscow, Russian Federation; e-mail: elenalysakova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6298-5712>.

Pavel P. Fedorov, DSc in Chemistry, Head of the Department, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>

Received 22 January 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Studying of Viscoelastic Properties of Secondary Polymeric Materials in the Presence of Natural Plant Based Fillers

© 2020 R. M. Akhmetkhanov, A. R. Sadritdinov, V. P. Zakharov, A. S. Shurshina, E. I. Kulish✉

Bashkir State University, 32 Zaki Validi str., Ufa 450076 Russian Federation

Abstract

The purpose of this study was to investigate the rheological characteristics of a polymer composition based on secondary polypropylene and natural plant based fillers.

A sample of secondary polypropylene corresponding to the primary polypropylene of brand FF/3350 was used in this study. It is a crushed material from non-standard products produced by injection moulding in the technological production LLC "ZPI Alternative" (Russia, the Republic of Bashkortostan, Oktyabrsky). Industrial waste products, buckwheat husk, wheat chaff, rice husk and wood flour, were considered as fillers. The modelling of the processing of polymer materials was carried out in melt at the laboratory station (plastograph) "PlastographEC" (Brabender, Germany). The physical-mechanical properties of the polymer composites at break were determined by the tensile testing machine "ShimadzuAGS-X" (Shimadzu, Japan). Rheological measurements of the polymer composition melts was performed using a Haake Mars III rheometer.

The increase in the viscosity of the polypropylene melt occurring upon addition of fillers to the composition was revealed. The increase in filler content in the system increased not only the viscous properties, but also the elastic characteristics. It was established that as the polymer was filled with natural excipients, an increase in the storage modulus occurred, typical for systems showing elastic properties. Composites, characterized by high values of the storage modulus and correspondingly increased the values of Young's modulus were formed, when rice husk and wood flour were used as fillers. It has been proven that the optimum filler content was a value corresponding to 10 mass.h.

Keywords: polymeric composition, rheology, secondary polypropylene, natural plant based fillers, viscoelastic properties.

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90087.

For citation: Akhmetkhanov R. M., Sadritdinov A. R., Zakharov V. P., Shurshina A. S., Kulish E. I. Studying of viscoelastic properties of secondary polymeric materials in the presence of natural plant based fillers. *Kondensirovannyye sredyimezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 11–17. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>

Information about the authors

Rinat M. Akhmetkhanov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Dean, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: rimasufa@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>.

Ainur R. Sadritdinov, PhD student, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0517-9834>

Vadim P. Zakharov, DSc in Chemistry, Professor, Vice-Rector for Research and Innovation, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail:

✉ Elena I. Kulish, e-mail: onlyalena@mail.ru

zaharovvp@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5997-1886>.

Angela S. Shurshina, PhD in Chemistry, Associate Professor, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: anzhela_murzagil@mail.ru.

ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6737-7265>.

Elena I. Kulish, DSc in Chemistry, Professor, Head of Department, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: onlyalena@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

Received 04 February 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Influence of a Weak Pulsed Electromagnetic Field on the Atomic Structure of Natural Aluminosilicates Clinoptilolite, Montmorillonite and Palygorskite

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)

©2020 L. I. Belchinskaya^a, K. V. Zhuzhukin^b, K. A. Barkov^b, S. A. Ivkov^b, V. A. Terekhov^b, E. P. Domashevskaya^{*b}

^aVoronezh State Forestry University named G. F. Morozov, 8 Timiryazev str., Voronezh, Russian Federation

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

Abstract

Natural and artificial aluminosilicates are relevant research objects due to their wide using in medicine, food and chemical industries, and in agriculture. The aim of the work is to study the possible changes under the influence of a weak pulsed electromagnetic field of the atomic structure of powdery samples of three minerals clinoptilolite $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, montmorillonite $\text{Ca}_{0.2}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and palygorskite $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, belonging to the group of natural aluminosilicates, in which silicon-oxygen and aluminum-oxygen tetrahedra are linked by a common oxygen atom. The results of studies by X-ray diffraction and ultra-soft X-ray emission spectroscopy showed that 48 hours after exposure of a weak pulsed electromagnetic field to 71 mT for 30 seconds, the atomic and electronic subsystems of mineral samples still kept changes.

The influence of a weak pulsed electromagnetic field on the atomic structure of minerals manifested itself differently in three samples in the form of one or two additional weak superstructural lines in diffractograms. The influence of a weak pulsed electromagnetic field on the local environment of silicon by oxygen atoms in silicon-oxygen tetrahedra was manifested in the form of changes in the fine structure of the ultra-soft X-ray emission spectroscopy silicon $\text{Si L}_{2,3}$ spectra, indicating the restoration of stoichiometry of silicon suboxides $\text{SiO}_{1.8}$ in the composition of aluminosilicates of the initial powders into stoichiometry equal to or close to silicon dioxide SiO_2 , in all three minerals.

Keywords: aluminosilicates, clinoptilolite, montmorillonite, palygorskite, weak pulsed electromagnetic field, crystal structure, X-ray diffraction, ultra-soft X-ray emission spectra.

Funding: This work was partially supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation as part of the state assignment to universities in the field of scientific activity.

For citation: Belchinskaya L. I., Zhuzhukin K. V., Barkov K. A., Ivkov S. A., Terekhov V. A., Domashevskaya E. P. Influence of a weak pulsed electromagnetic field on the atomic structure of natural aluminosilicates clinoptilolite, montmorillonite and palygorskite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 18–27. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2525>

Information about the authors

Larisa I. Belchinskaya, DSc in Technical Sciences, Professor, Voronezh State Forestry University named after G. F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0003-3921-8018>.

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

Konstantin V. Zhuzhukin, postgraduate student, Voronezh State Forestry University named after G. F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: chem@vglta.vrn.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>.

Konstantin A. Barkov, postgraduate student, Head of the Laboratory, 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>.

Sergey A. Ivkov, postgraduate, Leading Electronics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ivkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>.

Vladimir A. Terekhov, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University,

Voronezh, Russian Federation; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0668-4138>.

Evelina P. Domashevskaya, DSc in Physics and Mathematics, 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>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

Received 11 January 2020

Accepted 15 February 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Cobalt-Zinc Nanoferrite for Magnetorheological Liquids

© 2020 Yu. S. Haiduk^a, E. V. Korobko^b, K. A. Shevtsova^b, D. A. Kotsikau^a, I. A. Svito^a, A. E. Usenka^a, D. V. Ivashenko^a, A. Fakhmi^c, V. V. Pankov^a

^aBelarusian State University, 4 Nezalezhnastsi av., Minsk 220030, Republic of Belarus

^bA. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science, 15 P. Brovki str., Minsk 220072, Republic of Belarus

^cUniversity of Applied Sciences Marie Curie-Strasse 1D-47533 Kleve, Federal Republic of Germany

Abstract

An upcoming trend in the application of micro- and nanosized magnetic particles is the development of magnetorheological fluids for the automatic systems of damping devices in which the particles play the role of a component in the complex dispersed phase. In the search for magnetic materials for magnetorheological fluids, the most important criteria in choosing are high shear stress of the suspension based on the particles vs. applied magnetic field and a low value of coercive force. The aim of the work was to investigate the structure, morphology, and magnetic properties of the nanoscaled powders of Co, Zn-ferrites and the evaluation of their effectiveness upon the rheological properties of the developed magnetorheological fluids.

The Co, Zn-ferrite nanopowder was synthesized by spray-drying technique followed by heat treatment in the presence of the inert matrix. The features of its morphology were investigated by x-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, and IR-spectroscopy.

The powdered nanoferrite $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, used as a filler of magnetic fluids, demonstrated values of coercive force $H_c(10\text{ K}) = 10.8\text{ kOe}$, $H_c(300\text{ K}) = 0.4\text{ kOe}$ as well as relative residual magnetization $M_r/M_s(10\text{ K}) = 0.75$, $M_r/M_s(300\text{ K}) = 0.24$. The proposed synthesis technique allows obtaining crystallized particles of the ferrite with sizes not larger than 50 nm, which possess high shear stress in magnetorheological suspensions.

The synthesis technique allows controlling the magnetic properties of Co, Zn-ferrite (as a component of magnetorheological suspensions) by non-magnetic double-charged ion substitution of Co^{2+} , i.e. ions Zn^{2+} , in Co, Zn-spinel has been developed. The possibility has been established to decrease the coercive force and increase the magnetization up to the maximum cobalt content, corresponding to the composition formulae $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. The high value of shear stress (10^5 Pa) at a relatively low value of magnetic induction (600 mT and higher) makes the material applicable as a filler for the magnetorheological suspensions of damping devices.

Keywords: cobalt zinc ferrite, magnetorheological liquids, magnetic nanoparticles.

For citation: Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Shevtsova K. A., Kotikov D. A., Svito I. A., Usenka A. E., Ivashenko D. V., Fakhmi A., Pankov V. V. Synthesis, structure, and magnetic properties of cobalt-zinc nanoferrite for magnetorheological liquids. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22 (1):28–38. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

✉ Yulyan S. Haiduk, e-mail: j_hajduk@bk.ru

Information about the authors

Yulyan S. Haiduk, Researcher, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: j_hajduk@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>.

Evguenia V. Korobko, DSc in Engineering, Professor, Head of Laboratory, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: evkorobko@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2870-9658>.

Kristsina A. Sheutsova, Engineer, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: kristina-shevцова@lenta.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7360-5965>.

Dzmitry A. Kotsikau, PhD in Chemistry, Associate Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: kotsikau@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>.

Ivan A. Svito, PhD in Physics and Mathematics, Senior researcher of Energy Physics Department,

Belarusian State University, Minsk, Belarus; Email: ivansvito184@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>.

Alexandra E. Usenka, PhD in Chemistry, Associate Professor, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: usenka@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2251-619>.

Dzimitry U. Ivashenka, Master of Chemistry Researcher, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: ivashenkodm@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9149-7213>.

Amir Fahmi, Doctor, Professor, University of Applied Sciences, Kleve, Germany; e-mail: Amir.Fahmi@hochschule-rhein-waal.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5283-4646>.

Vladimir V. Pankov, DSc in Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: pankov@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

Received 31 January 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 15 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Characterization of the Properties of Thin Al₂O₃ Films Formed on Structural Steel by the Sol-Gel Method

© 2020 E. P. Grishina^{a,b}, N. O. Kudryakova^a, L. M. Ramenskaya^a

^a*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 1 ul. Akademicheskaya, Ivanovo 153045, Russian Federation*

^b*Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, 33 Stroiteley ave., Ivanovo 153040, Russian Federation*

Abstract

The sol-gel method was used to obtain single and double layer oxide-aluminium films on the surface of 08kp structural steel for protection against corrosion. The sol-gel system was prepared according to the Yoldas method by hydrolytic polycondensation of aluminium isopropoxide in the presence of acetic acid at a temperature of 85–90 °C. The pH, size, and zeta potential of boehmite particles were measured, and the corrosion behaviour of steel in the resulting colloids was studied. At room temperature, a boehmite hydrogel layer was applied by immersing the steel samples in a gel, incubating them in the gel, and drying them in the presence of ammonia vapour for the suppression of corrosion. Heat treatment at 500 °C in an air atmosphere was used for the decomposition of boehmite with the formation of alumina and for the fixation of the film on the surface of the substrate. A second film layer was applied in a similar manner on top of a fully formed first layer.

The surface morphology of the obtained films was studied by scanning electron and atomic force microscopy. Electrochemical research methods - potentiometry, voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy were used for a comparative study of the anticorrosion properties of single and double layer aluminium oxide coatings on steel in a 3.5% sodium chloride solution. It was shown that the coatings obtained according to the described scheme have good adhesion to the steel surface. Compared with the control sample, coated steel electrodes were characterized by a shift in the stationary potential by more than 0.6 V, and the onset of active electrochemical oxidation by more than 1 V in the positive direction. The kinetics of the

✉ Elena P. Grishina, e-mail: epg@isc-ras.ru

anode and cathode processes changed, leading to a decrease in the corrosion current by more than two orders of magnitude.

The application of the method of electrochemical impedance spectroscopy allowed establishing a 2.5-hour high anticorrosive efficiency of a double layer oxide-aluminium coating on steel in a solution of sodium chloride.

Keywords: sol-gel method, alumina, films, deposition, structural steel, corrosion.

Funding: The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research and the government of the Ivanovo region of the Russian Federation, grant No. 18-43-370030.

For citation: Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. Characterization of the properties of thin Al_2O_3 films formed on a structural steel by the sol-gel method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22 (1): 39–47. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

Information about the authors

Elena P. Grishina, DSc in Engineering, Chief Researcher of the Laboratory Structure and Dynamics of Molecular and Ion-Molecular Solutions, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo; Professor of Department of Natural Sciences, Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Ivanovo, Russian Federation; e-mail: epg@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8693-2930>

Nadezhda O. Kudryakova, PhD in Engineering, Researcher of the Laboratory Structure and Dynamics of Molecular and Ion-Molecular Solutions, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation; e-mail: kno@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1721-4422>.

Lyudmila M. Ramenskaya, PhD in Chemistry, Research Fellow of the Laboratory Structure and Dynamics of Molecular and Ion-Molecular Solutions, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russian Federation; e-mail: lmr@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1492-8195>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

Received 29 November 2019

Accepted 15 December 2019

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Parameters of Oxide Films Anodically Formed on Ag-Zn Alloys with Different Concentrations of Vacancy Defects in the Surface Layer

© 2020 S. N. Grushevskaya[✉], A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

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

Abstract

The nature and the properties of oxide films anodically formed on metals and alloys depend on the chemical composition and energetic state of the electrode surface.

This study was aimed at revealing the composition and the parameters of oxide films formed in 0.1 M KOH on silver-zinc alloys (up to 30 at.% of Zn) with different concentrations of vacancy defects in the surface layer.

The enhanced concentration of vacancy defects in the alloys surface layer was created by preliminary selective dissolution of zinc at different potentials in 0.01 M HNO_3 + 0.09 M KNO_3 . These alloys were moved into 0.1 M KOH for the formation of oxide films. The composition of films was monitored by cathodic voltammetry. The film thickness was calculated from the anodic coulometry taking into account the current efficiency. The latter was determined by cathodic coulometry. The morphology of the electrode surface was monitored by scanning electron microscopy (SEM).

It was revealed that the concentration of superequilibrium vacancies formed in the surface layer depended on the potential of the selective dissolution of zinc from the alloy. The peak of Ag(I) oxide reduction was registered on the cathodic voltammograms of the alloys after their anodic oxidation. The current efficiency of oxide formation on Ag-Zn alloys was less than 100%. It decreased with zinc concentration in the alloys. The thickness of Ag(I) oxide on alloys did not exceed 25 nm. SEM images showed the uniform distribution of oxide particles along the electrode surface. The shape of the particles was close to spherical.

✉ Svetlana N. Grushevskaya, e-mail: sg@chem.vsu.ru

The Ag(I) oxide was the main product of oxidation of silver-zinc alloys (up to 30 at% of Zn) with different vacancy defects of the surface layer. The current efficiency and the thickness of Ag(I) oxide films formed on alloys with an increased concentration of vacancy defects were less as compared with the current efficiency and the thickness of Ag(I) oxide films formed on pure silver. However, these parameters were higher as compared with the parameters of Ag(I) oxide films formed on alloys with an equilibrium concentration of vacancy defects. It was found that the diameter of the Ag(I) oxide particles decreased, and their quantity on the unit of the electrode surface increased with an increase of the concentration of vacancy defects in the alloys surface layer.

Keywords: silver-zinc alloys, Ag(I) oxide, selective dissolution, anodic oxide formation.

For citation: Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V., Zaitseva V. O. Parameters of oxide films anodically formed on Ag-Zn alloys with different concentrations of vacancy defects in the surface layer. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 20120;22(1): 48–57. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2528>

Information about the authors

Svetlana N. Grushevskaya – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sg@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>.

Aleksander V. Vvedenskii, DSc in Chemistry, Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Valeria O. Zaitseva, 5th year student of the Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: valera.zaitseva.00@mail.ru

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2529>

Received 30 January 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

X-ray Diffraction Analysis of Thin Metal Films with Magnetic Layers of Fe-Cr-Co Alloy

© 2020 V. S. Zayonchkovskiy^{✉,a}, I. A. Antoshina^b, Aung Kyaw Kyaw^a, E. I. Isaev^b, I. M. Milyaev^c

^a Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University (national research university), 2 Bazhenova str., Kaluga 248000, Russian Federation

^b Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering (OINPE) – a branch of National Research Nuclear University MEPhI, 1 Studgorodok, Obninsk 249040, Kaluga region, Russian Federation

^c Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49 Leninsky prospekt, Moscow 119334, Russian Federation

Abstract

The aim of this study was to determine the phase composition of the structures of permanent magnet films with layers of a Fe-Cr-Co alloy of micron range thickness, also known as the Kaneko alloy. The information about the phase composition is necessary for the development of physical and technical approaches for the production of optimal structures with permanent magnet films on single-crystal silicon wafers, the films being based on a dispersion-hardened alloy with the magnetization vector in the plane of the silicon substrate.

Three-layer metal films were obtained by magnetron sputtering on a silicon wafer: a dispersion-hardened alloy layer based on the Fe-Cr-Co system (3600 nm thick), a compensating copper layer (3800 nm), and a vanadium adhesion barrier layer (110 nm). Multilayer films formed on a silicon wafer were subjected to one-minute of annealing in a high vacuum in the temperature range of 600–650 °C. A qualitative phase analysis of the structures obtained by magnetron sputtering and subjected to a single-stage thermal treatment was performed using X-ray diffraction.

It was determined that high-vacuum “rapid” one-minute of annealing of the Fe-Cr-Co dispersion-hardened alloy layer in the temperature range of 600–650 °C does not result in the formation of oxides of the main components or the σ -phase. At the temperature of 630 °C, the maximum intensity of the X-ray diffraction line (110) of the α -phase is observed, which indicates the formation of a predominantly α -solid solution and serves as a basis for the correct implementation of the subsequent annealing stages for the spinodal decomposition of this phase.

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

For citation: Zayonchkovskiy V. S., Antoshina I. A., Aung Kyaw Kyaw, Isaev E. I., Milyaev I. M. X-ray diffraction analysis of thin metal films with magnetic layers of Fe-Cr-Co alloy. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 58–65. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2529>

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

Information about the authors

Vyacheslav S. Zayonchkovskiy, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Materials Science and Chemistry, Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University (national research university), Kaluga, Russian Federation; e-mail: zajonc4340@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6519-6003>

Irina A. Antoshina, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Institute of Laser and Plasma Technologies, Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering (OINPE) – a branch of the National Research Nuclear University MEPhI, Obninsk, the Kaluga region, Russian Federation; e-mail: antoshina_irina@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9143-2404>.

Aung Kyaw Kyaw, postgraduate student, Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University (national research university), Kaluga, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8427-3046>.

Evgenij I. Isaev, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Institute of Laser and Plasma Technologies, Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering (OINPE) – a branch of National Research Nuclear University MEPhI, Obninsk, the Kaluga region, Russian Federation; e-mail: e.isaev87@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1777-5342>.

Igor' M. Milyaev, DSc in Physics and Mathematics, leading research fellow, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russian Federation.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2530>

Received 30 January 2020

Accepted 15 February 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis and Hydration Properties of the Superabsorbent “Solid water”

© 2020 A. V. Zenishcheva[✉], V. N. Semenov, V. A. Kuznetsov, P. O. Kushev

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

Abstract

Global warming has posed a number of challenges for agriculture. The key problem is water retention in soil. Existing irrigation methods are costly and ineffective. To solve this problem, a synthesis of a rare-cross-linked hydrophilic polymer material with the properties of a pectin-based superabsorbent was conducted.

The paper considers the structure and moisture absorption of the polymer material “Solid water”. The hydration properties of the superabsorbent in its original state and after contact with pectins were determined using IR spectroscopy. Our research showed that the water-adsorbing ability is ensured by the presence of short-sized acrylamide residues, fragments with residues of carboxyl groups and polysaccharide units in the structure. The superabsorbent with pectin as a biodegradable component is able to retain a portion of water of hydration even during prolonged drying. The effect of the pH of the medium on the water absorption capacity and swelling of the superabsorbent “Solid water” was shown. This superabsorbent can be used in different types of soils, as confirmed by the studies conducted in distilled water, as well as in alkaline and acidic media. The polymer is characterised by the highest swelling values in an alkaline medium due to the electrostatic repulsion of dissociated carboxyl groups, formed as a result of the hydrolysis of acrylamide. This makes it suitable for use in leached soils, such as leached black soil (Chernozem) in the Voronezh region.

IR spectroscopy showed the presence of the superabsorbent's functional groups that form supramolecular structures including bound water molecules with no additional coordinate covalent bonds present. Thus, the reactions can be characterised as processes with the elements of system self-organisation.

Keywords: superabsorbent, hydration properties, water absorption, pectin, IR spectra.

Funding: The study was supported by the Fund for Promotion of Innovations “The Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises in Science and Technology” (grant agreement No. 2598GS/41289).

For citation: Zenishcheva A. V., Semenov V. N., Kuznetsov V. A., Kushev P. O. Synthesis and Hydration Properties of the Superabsorbent “Solid water”. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 66–74. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2530>

✉ Anna V. Zenishcheva, e-mail: anvitz@mail.ru

Information about the authors

Anna V. Zenishcheva, graduate student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anvitz@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4227-3261>.

Victor. N. Semenov, DSc in Chemistry, 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: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Vyacheslav. A. Kuznetsov, DSc in Chemistry, Professor, Department of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0072-2025>.

Petr O. Kushev, PhD in Chemistry, Lecturer at the Department of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation e-mail: peter.kushev@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

Received 24 January 2020

Accepted 15 February 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

The Composition and Structure of Phases, Formed in the Thermolysis of Substitutional Solid Solutions $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$

© 2020 L. Yu. Kovalenko[✉], V. A. Burmistrov, D. A. Zakhar'evich

Chelyabinsk State University,
129 Bratiev Kashirinykh str., Chelyabinsk 454001, Russian Federation

Abstract

In compounds, crystallized within the pyrochlore-type structure (sp.gr. Fd3m) of the $A_2B_2X_6X'$ general formula, there could be doubly or triply charged ions in the place of A cations, quadruply or quintuply charged ions in the place of B cations. Most works are devoted to the formation of these structures, depending on the nature and sizes of A and B cations, while little attention has been paid to determining the temperature ranges of their stability. The aim of this work was to study the thermolysis of substitutional solid solutions $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ in the range of 25–700 °C and the determination of the influence of the nature of B (Sb, V) cation on the stability of pyrochlore-type structures during heating.

Substitutional solid solutions have been obtained by the co-precipitation method. The samples, containing 0; 5 ($x = 0.10$); 15 ($x = 0.30$); 20 ($x = 0.40$); 24 ($x = 0.48$) at% of vanadium have been chosen as subjects of the present research. The changes in the proton hydrate sublattice in samples, containing different amounts of V^{+5} were analysed by IR spectroscopy. The modelling of the thermolysis process and determination of the phase compositions at each stage was possible using X-ray phase and thermogravimetric analysis of the samples

It was shown that at temperatures of 25–400 °C, proton-containing groups are removed from the hexagonal channels of the pyrochlore-type structure. The increase in number of V^{+5} ions in solid solutions changed the proton-binding energy with oxygen ions $[BO_3]^-$ -octahedron, which led to the shift of stage boundaries: oxonium ions and water molecules were removed at higher temperatures, while hydroxide ions were removed at lower temperatures. An increase in temperature to over 500 °C led to the structure destruction due to the oxygen removal from $[BO_3]^-$ -octahedrons. The model for the atomic filling of crystallographic positions in the pyrochlore-type structure for phases, formed during $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ thermolysis at 25–400 °C, has been proposed.

According to the thermogravimetric analysis, the structural formulas of solid solutions under the air-dry condition has been determined. $(H_3O)Sb_{2-x}V_xO_5(OH) \cdot nH_2O$, where $0 < x \leq 0.48$, $0 < n \leq 1.1$. It has been shown that the temperature ranges of thermolysis stages were affected by the proton-binding energy with oxygen ions $[BO_3]^-$ -octahedron temperature ranges, where B = V, Sb, forming the structural frame. It has been found that the studied solid solutions are stable up to 400 °C within the framework of the pyrochlore-type structure.

Keywords: pyrochlore-type structure, antimony compounds, polyantimonic acid, substitutional solid solutions, thermal analysis, phase transformations.

Funding: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant no. 18-33-00269) and the Foundation for the Support of Young Scientists of Chelyabinsk State University.

For citation: Kovalenko L. Yu., Burmistrov V. A., Zakhar'evich D. A. The composition and structure of phases, formed in the thermolysis of $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ substitutional solid solutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 75–83. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2507>

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

Информация об авторах

Liliya Yu. Kovalenko, Senior Lecturer of the Department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: lkovalenko90@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>.

Vladimir A. Burmistrov, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Dean of Chemical Department,

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation; e-mail: burmistrov@csu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7862-6017>.

Dmitrii A. Zakhar'evich, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Acting Dean of Physical Department, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation; e-mail: dmzah@csu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

Received 29 November 2019

Accepted 15 February 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

NEXAFS and XPS Studies of Cr/MWCNT Composites

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 S. V. Nekipelov^{a,b}, A. E. Mingaleva^{a,c}, O. V. Petrova^a, D. V. Sivkov^{a,c}, A. M. Ob'edkov^d, B. S. Kaverin^d, D. V. Bogachuk^a, R. N. Skandakov^a, V. N. Sivkov^{a,b}

^aFederal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, 24 ul. Kommunisticheskaya, Syktyvkar 167982, Russian Federation

^bPitirim Sorokin Syktyvkar State University, 55 Oktyabrsky prospekt, Syktyvkar 167000, Russian Federation

^cSaint Petersburg State University 7-9 Universitetskaya naberehnaya, Saint Petersburg 199034, Russian Federation

^dG. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 49 ul. Troynina, Nizhny Novgorod 603137, Russian Federation

Abstract

Nanocomposites obtained by MOCVD through deposition of pyrolytic chromium layers of different thickness on the outer surface of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) using the “Barkhos” chromium-organic liquid were studied. These pyrolytic Cr coatings have high microhardness, heat resistance, hydrophobicity, and chemical resistance to hydrochloric and sulphuric acids and alkali melt.

The unique physical properties of chromium coatings as well as chemical resistance in a wide temperature range and large external surface of MWCNTs offer great opportunities for the possible applications of the studied nanocomposites. An important problem in this case is the determination of the mechanisms of chromium adhesion to the chemically inert surface of MWCNTs.

A promising method of studying the interface between the MWCNT surface and the coating layer is ultra-soft X-ray spectroscopy in the NEXAFS 1s carbon ionization threshold region. However, there are practically no publications on such studies for chromium compounds due to the superposition of the structure of NEXAFS Cr2p absorption spectra on the NEXAFS C1s ionization threshold region. In the present paper, nanocomposites were studied by the total electron yield method using the unique technique of suppressing and measuring the contribution of multiple orders near the C1s absorption edge.

The studies of the nanocomposite (pyrolytic Cr)/MWCNT performed by NEXAFS and XPS methods showed: (i) the initial MWCNT features are preserved in the composite spectrum; (ii) there is no significant destruction of the outer layers of MWCNTs; (iii) the interface between the MWCNT and the pyrolytic chromium coating is a multilayer structure. This structure includes the outer surface of the MWCNT, the atoms of which form C–O and C–Cr bonds with the pyrolytic chromium coating, chromium carbide monolayer, and the chromium oxide (Cr₂O₃) coating layer. The effective thickness of the chromium oxide and chromium carbide coating layers is 1.5 and 0.3 nm respectively, were determined for the studied samples.

Keywords: multi-walled carbon nanotube, absorption cross section, photoelectron output depth, metal coating, NEXAFS, XPS, MOCVD.

Funding: The reported study was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 19-32-50062, No. 19-32-60018, and No. 18-33-00776), the bilateral program RGLB at BESSY II, and the governmental order for IOMC RAS (topic No. 45.8).

✉ Sergey V. Nekipelov, e-mail: NekipelovSV@mail.ru

For citation: Nekipelov S. V., Mingaleva A. E., Petrova O. V., Sivkov D. V., Ob'edkov A. M., Kaverin B. S., Bogachuk D. V., Skandakov R. N., Sivkov V. N. NEXAFS and XPS Studies of Cr/MWCNT Composites *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 84–88. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2531>

Information about the authors

Sergey V. Nekipelov, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”; Associate Professor, Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: NekipelovSV@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6749-738X>.

Alena E. Mingaleva, Junior Researcher, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, Russian Federation; Trainee, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: amingaleva@gmail.com.

Olga V. Petrova, PhD in Physics and Mathematics, Researcher, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: teiou@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0398-3113>.

Danil V. Sivkov, PhD in Physics and Mathematics, Researcher, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, Russian Federation; Researcher, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: d.sivkov@spbu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5324-1209>.

Dmitry V. Bogachuk, postgraduate student, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: bogachuk108@gmail.com.

Roman N. Skandakov, postgraduate student, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: scanick@yandex.ru.

Anatoly M. Ob'edkov, PhD in Chemistry, Head of the Laboratory, G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russian Federation; e-mail: amo@iomc.ras.ru.

Boris S. Kaverin, PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher, G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russian Federation; e-mail: kaverin@iomc.ras.ru.

Viktor N. Sivkov, DSc in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”; Professor, Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russian Federation; e-mail: SVN@dm.komisc.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9916-1514>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

Received 6 March 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Spectromicroscopic Studies of Porous Silicon Oxide on Silicon Using Synchrotron Radiation

© 2020 E. V. Parinova^{✉a}, D. Marchenko^b, A. K. Fedotov^c, D. A. Koyuda^a, Yu. A. Fedotova^c, R. Ovsyannikov^b, S. Yu. Turishchev^a

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

^bHelmholtz Zentrum Berlin,
15 Albert Einstein str., Berlin 12489, Germany

^cInstitute for Nuclear Problems,
Belarusian State University, 11 Bobruiskaya str., Minsk 220030, Belarus

Abstract

This work is dedicated to microscopic synchrotron studies of the morphology, atomic, and electronic structure of an array of submicron-sized pores in a SiO₂ layer on silicon formed with the use of ion-track technology in combination with chemical etching after irradiation. The research method was photoemission electron microscopy using high-intensity synchrotron

✉ Elena V. Parinova, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

radiation. The method was used in two modes. The use of chemically selective electron microscopy allowed obtaining morphological information about the studied array of pores. The X-ray spectroscopy mode of the synchrotron radiation of X-rays absorption near-edge fine structure spectroscopy allowed us to obtain information about the specificity of the local surrounding of the given atoms from microscopic regions of nanometer and submicron areas of the obtained microscopic images. The pores had rather sharp boundaries, without a transition layer. The bottom of the pores was a substrate - a crystalline silicon wafer covered with a natural 2-3 nm thick oxide layer. Ion irradiation and chemical etching did not significantly affect the structural and phase characteristics of the porous silicon oxide matrix. There was no significant disordering in the silicon atoms available at the bottom of individual pores. There was no technological contamination. The efficiency of using ion-track technology in combination with chemical etching after irradiation for the formation of isolated pores arrays with close submicron range sizes was shown. The obtained results demonstrated the efficiency of the photoemission electron microscopy method using high-intensity synchrotron radiation for the high accuracy microscopic scale study of a wide range of objects with the composite structure-phase nature of the surface.

Keywords: silicon dioxide, submicron pores, atomic and electronic structure, synchrotron radiation, XANES, Photoemission Electron Microscopy, local atomic surrounding.

Funding: The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research according to the research project No 18-32-01046 and partially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as the part of the state task for high education institution in the field of scientific activity for 2017-2020 – project No 16.8158.2017/8.9 (general XANES studies and results calibration).

For citation: Parinova E. V., Marchenko D., Fedotov A. K., Koyuda D. A., Fedotova Yu. A., Ovsyannikov R., Turishchev S. Yu. Spectromicroscopic studies of porous silicon oxide on silicon using synchrotron radiation. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 89–96. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>

Information about the authors

Elena V. Parinova, PhD in Physics and Mathematics, Researcher of the Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>.

Dmitry Marchenko, PhD in Physics and Mathematics, Researcher of the Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, Germany; e-mail: marchenko.dmitry@gmail.com.

Aleksander K. Fedotov, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: fedotov@bsu.by.

Dmitry A. Koyuda, Researcher Associate of the Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru.

Julia A. Fedotova, DSc in Physics and Mathematics, Deputy Head, Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>.

Ruslan Ovsyannikov, PhD, Scientist of the Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, Germany; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6311-5516>.

Sergey Yu. Turishchev, DSc in Physics and Mathematics, Associate Professor of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>
 Received 11 February 2020
 Accepted 15 March 2020
 Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X
 eISSN 2687-0711

Study of the Thermal Conductivity of PbS, CuFeS₂, ZnS

© 2020 P. A. Popov^a, S. V. Kuznetsov^a, A. A. Krugovykh^a, N. V. Mitroshenkov^a,
 S. S. Balabanov^b, P. P. Fedorov^c

^aBryansk State Academician I. G. Petrovski University,
 14 Bezhitskaya str., Bryansk 241036, Russian Federation

^bDevyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances of the Russian Academy of Sciences,
 49 ul. Tropinina, Nizhniy Novgorod 603137, Russian Federation

^cProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science of the Russian Academy of Sciences,
 38 Vavilov str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

It is necessary to know the values of the thermal conductivity coefficient of a semiconductor material to assess the possibility of its application as a thermoelectric. The thermal conductivity of natural minerals of galena (PbS), chalcopyrite (CuFeS₂), and ZnS ceramics was studied using the absolute stationary method of longitudinal heat flux in the range of 50–300 K.

The samples were homogeneous, had low impurity content (the chemical composition of the samples was controlled by the X-ray fluorescence method) and were characterized by high electrical resistivity ($\rho > 9 \cdot 10^{-2}$ Ohm·m at room temperature). It corresponds to the electronic component of the thermal conductivity $k_e < 1 \cdot 10^{-4}$ W/(m·K). The results of the thermal conductivity measurements are presented graphically and in tabular form. All the dependences are shown to be decreasing. The thermal conductivity values (W/(m·K)) at 50 K amount to 10.9 for PbS, 62 for CuFeS₂, and 73–98 for ZnS. At 300 K the values are 2.48, 10.5 and 18.6 – 18.8 W/(m·K), respectively.

All the studied materials have much worse thermal conductivity than pyrite (FeS₂). The obtained data was compared to the data available in literary sources. The temperature dependence of the thermal conductivity of galena is low, its low thermal conductivity is favourable for thermoelectric applications.

The thermal conductivity of chalcopyrite, which was detected in this study, appeared to be the highest among the corresponding literature data. The high thermal conductivity of zinc sulphide correlates to its wide variability depending on the structural features of the material. The temperature dependences of the mean free path of phonons were calculated. The values of this characteristic, estimated for the melting temperature, for PbS and for ZnS, in particular, significantly exceed the size of an elementary crystal cell, which is unusual.

Keywords: mineral, galena, chalcopyrite, ceramics, zinc sulphide, thermal conductivity, temperature dependence.

Funding: The study was carried out in the framework of and financially supported by State Assignment no. 3.8326.2017/8.9 and performed using the equipment provided by the Centre for Collective Use of Bryansk State University

For citation: Popov P. A., Kuznetsov S. V., Krugovykh A. A., Mitroshenkov N. V., Balabanov S. S., Fedorov P. P. Study of the thermal conductivity of PbS, CuFeS₂, ZnS. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 97–105. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>

Information about the authors

Pavel A. Popov, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Bryansk State Academician I.G. Petrovski University, Bryansk, Russian Federation, e-mail: tfbgubry@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>.

Sergey V. Kuznetsov, PhD in Chemistry, Head of Chemistry Department, Bryansk State Academician I. G. Petrovski University, Bryansk, Russian Federation, e-mail: passivoxid@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6885-6433>.

Alexander A. Krugovykh, postgraduate student, Bryansk State Academician I. G. Petrovski University, Bryansk, Russian Federation, e-mail: aleksander,kru@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3063-4552>.

Nikolay V. Mitroshenkov, PhD in Physics and Mathematics, senior lecturer, Bryansk State Academician I. G. Petrovski University, Bryansk, Russian Federation, e-mail: weerm@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4418-9613>.

Stanislav S. Balabanov, PhD in Chemistry, leading research fellow, Devyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, Russian Federation, e-mail: balabanov@ihps,nnov.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1920-9894>.

Pavel P. Fedorov, DSc in Chemistry, Professor, Chief Researcher at the Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

✉ Pavel P. Fedorov, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Phase Equilibria in the Sn–As–Sb System with Tin Concentrations of Less than 50 mol%

© 2019 T. P. Sushkova[✉], G. V. Semenova, A. V. Sheveljukhina, S. V. Kannykin, E. Yu. Proskurina, A. V. Nerushev

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

Abstract

Tin- and antimony-based alloys, including SnSb and other compounds of the $A^{IV}B^V$ type, are used for the production of anodes for Li^+ - and Na^+ ion batteries. Multicomponent solid solutions allow varying the properties of the material and improve the technical characteristics of the anodes. There is very little information in the literature about solid phase solubility in the Sn–As–Sb system, and the phase diagram of the system has not been studied yet. The aim of this paper was to study the polythermal sections SnAs–Sb and SnAs–SnSb using the X-ray diffraction analysis (XRD) and differential thermal analysis (DTA), as well as to construct a phase equilibria scheme for the Sn–As–Sb system with the range of tin concentrations of less than 50 mol%.

The alloys of the polythermal sections SnAs–Sb and SnAs–SnSb were obtained from pre-synthesized binary compounds and then subjected to homogenizing annealing. The obtained powdered samples were then investigated using differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction analysis (XRD).

The XRD results showed that all the studied alloys were heterophase mixtures of solid solutions (SnAs), (SnSb) and α' , where α' is a solid solution of tin in the $\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ phase. The concentration range of solid solutions based on binary compounds at room temperature was below 10 mol %. The DTA demonstrated that in several alloys of the two sections the first endothermic effect was observed at the same temperature (393 ± 2 °C). This temperature corresponds to the peritectic process involving the above-mentioned phases: $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$.

Using the DTA method and the XRD data, T - x diagrams of polythermal sections SnAs–Sb and SnAs–SnSb were constructed. The coordinates of the invariant peritectic equilibrium $L + \alpha' \leftrightarrow (\text{SnAs}) + (\text{SnSb})$ were determined; a scheme of phase equilibria in the Sn–As–Sb system with the range of tin concentrations of less than 50 mol % was proposed. To construct a complete scheme of phase equilibria in the ternary system, it is necessary to further investigate the SnAs– Sn_4Sb_3 and Sn_4As_3 – Sn_4Sb_3 sections.

Keywords: Sn–As–Sb system, solid solutions, phase equilibria.

For citation: Sushkova T. P., Semenova G. V., Sheveljukhina A. V., Kannykin S. V., Proskurina E. Yu., Nerushev A. V. Phase equilibria in the system Sn–As–Sb with tin concentrations of less than 50 mol%. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(1): 106–115. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2534>

Information about the authors

Tatiana P. Sushkova, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sushtp@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>.

Galina V. Semenova, DSc in Chemistry, Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>.

Aleksandra V. Sheveljukhina, postgraduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru.

✉ Tatiana P. Sushkova, e-mail: sushtp@yandex.ru

ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0146-315X>.

Sergey V. Kannykin, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Materials Science and Nanosystems Technologies, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: svkannykin@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>.

Elena Yu. Proskurina, PhD in Chemistry, Assistant, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6149-1398>.

Alexey V. Nerushev, MSc student, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alex.nerushew@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6285-3058>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2535>

Received 26 January 2020

Accepted 15 February 2020

Published online 25 March 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Influence of Nanoscale Layers of the $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ Chemostimulator-Modifier on the Process of Thermal Oxidation of GaAs, its Composition, and Morphology of the Resulting Films

© 2020 E. V. Tomina^{✉a}, B. V. Sladkopevtsev^a, A. I. Dontsov^{a,b}, L. I. Perfileva^b, I. Ya. Mittova^a

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Voronezh State Technical University,

14 Moskovsky av., Voronezh 394026, Russian Federation

Abstract

Chemostimulated thermal oxidation is one of the approaches to the formation of functional nanoscale films on an $A^{III}B^V$ surface. In order to obtain the desired result, it is necessary to reasonably choose an object that can act as a chemostimulator of the process or a modifier of the structure and properties of films formed as a result of oxidation. The use of complex compounds capable of combining both of these functions seems to be effective. The purpose of the study was an investigation into the effect of nanoscale layers of the $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ chemostimulator-modifier on the process of thermal oxidation of GaAs, its composition, and morphology of the formed films.

The object of study was gallium arsenide (100) with nanosized layers of manganese vanadate-phosphate $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ deposited on its surface. In order to increase the speed of the process and ensure the high chemical homogeneity of the product, it was proposed to use microwave activation of the synthesis of the chemostimulator-modifier $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ and its further deposition onto the surface of the semiconductor by the spin-coating method. The formed $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2/\text{GaAs}$ heterostructures were thermally oxidized in the temperature range 490–550 °C for 60 min in an oxygen stream. The thickness of the growing films (by laser and spectral ellipsometry), their composition (X-ray phase analysis, Auger electron spectroscopy), and surface morphology (atomic force microscopy) were controlled.

Studies of the kinetics of thermal oxidation of $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2/\text{GaAs}$ heterostructures showed that the determining process is the solid-phase reaction, limited by diffusion in the solid phase, and the transit character of the chemostimulator without the catalytic effect occurs. It was revealed that manganese vanadate-phosphate promoted an increase in the growth of the formed film by an average of 70–220% compared to the standard oxidation of GaAs, leads to the intensification of secondary interactions of the oxides of the substrate components with the products of thermolysis of $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ and the absence of segregation of arsenic in the film in a non-oxidized state.

Thermal oxidation of $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2/\text{GaAs}$ heterostructures results in the formation of nanoscale (50–200 nm) films with a fairly pronounced relief. Further study of the electrophysical characteristics of the films is necessary, since composition data suggest they possess a dielectric nature. This can be used in practice for the formation of films on the surface of $A^{III}B^V$ with functional purposes and with widely varying characteristics.

Keywords: gallium arsenide, manganese vanadate-phosphate, nanoscale films, chemostimulated oxidation, microwave synthesis.

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-03-00354 A)

For citation: Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya., Perfileva L. I. Influence of nanoscale layers of the $\text{Mn}_3(\text{P}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4)_2$ chemostimulator-modifier on the process of thermal oxidation of GaAs, its composition, and morphology of the resulting films. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22 (2): 116–123. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2535>

Information about the authors

Elena V. Tomina, DSc in Chemistry, Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-ev@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Boris V. Sladkopevtsev, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Materials Science and

✉ Elena V. Tomina, e-mail: tomina-ev@yandex.ru

Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

Aleksey I. Dontsov, PhD in Phys.-Math., Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>.

Lidia I. Perfilova, MSc student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: stepina-Lidija97@yandex.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1603-3662>.

Irina Ya. Mittova, DSc in Chemistry, Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

DOI <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

eISSN 2687-0711

Received 10 February 2020

Accepted 15 March 2020

Published online 25 March 2020

Microcone Anodic Oxide Films on Sintered Niobium Powders

© 2020 N. M. Yakovleva^{✉,a}, A. M. Shulga^a, K. V. Stepanova^a, A. N. Kokatev^a,
V. S. Rudnev^b, I. V. Lukiyanchuk^b, V. G. Kuryavyi^b

^aPetrozavodsk State University,
33 Lenina prospect, Petrozavodsk 185910, Republic of Karelia, Russian Federation

^bInstitute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
159 prospect 100-letya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russian Federation

Abstract

Information on the anodizing of sintered powders (SP) of niobium is limited by the study of the growth of barrier-type films. The formation of a nanostructured anodic oxide film (AOF) on the surface of powder particles should lead to a noticeable increase in the specific surface of the sample and an increase in the chemical activity of the material. In view of the above, the study of the anodic nanostructuring of sintered niobium powders is of high importance and offers opportunities for creating new functional nanomaterials. This paper was aimed at the study of the anodizing process of sintered Nb powders in a fluorine-containing aqueous electrolyte 1 M H₂SO₄ + 1 % HF.

The objects of the study were samples of sintered Nb powder with a specific area of $S_{\text{spec}} = 800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Anodizing was conducted in a 1 M H₂SO₄ + 1 % HF electrolyte with various values of current density j_a . Surface morphology before and after anodizing was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). X-ray diffractometry was used to study the phase composition. Kinetics of the growth of anodic oxide films (AOF) on the surface of sintered Nb powders SP in galvanostatic mode was studied. The optimal conditions were defined for obtaining $U_a(t)$ voltage-time transients, characteristic of the formation of self-organised porous anodic oxide films (AOF). It was established that anodizing at current density values $j_a = 0.10\text{--}0.20 \text{ mA/cm}^2$ leads to the formation of a Nb₂O₅ oxide film on the surface of sintered powders SP with a regular-porous layer adjacent to metal and a crystalline microcone layer over it. The microcones (up to 0.6 μm high, up to 2 μm in effective base diameter) consist of branched fibrils with a diameter of ~18–30 nm, connected on top.

It was established for the first time that anodizing of sintered niobium powders in a fluorine-containing aqueous electrolyte leads to the formation of an oxide film with an upper crystalline microcone layer on the surface of powder microparticles. The suggested method for surface processing can be used for the development of biocompatible powder implants.

Keywords: sintered niobium powders, anodic oxide films, microcones, crystalline, nanostructured.

Funding: The study was supported by the Flagship University Development Program of the FSFEI HE Petrozavodsk State University for 2017–2021.

For citation: Yakovleva N. M., Shulga A. M., Stepanova K. V., Kokatev A. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Kuryavyi V. G. Microcone anodic oxide films on sintered niobium powders. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 124–134. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

Information about the authors

Natalia M. Yakovleva, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: nmyakov@petsu.ru, nmyakov@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

Alisa M. Shul'ga, Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: shulga.alisa@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-3844-7110>

✉ Natalia M. Yakovleva, e-mail: nmyakov@gmail.com

Kristina V. Stepanova, PhD in Technology, Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

Alexander N. Kokatev, PhD in Technology, Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, Russian Federation; e-mail: nelanoksid@bk.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

Vladimir S. Rudnev, DSc in Chemistry, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-1953-5617>

Irina V. Lukiyanchuk, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Rus-

sian Federation; e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Valeriy G. Kuryavyi, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; e-mail: kvg@dvo.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>