

цена свободная
price — not fixed

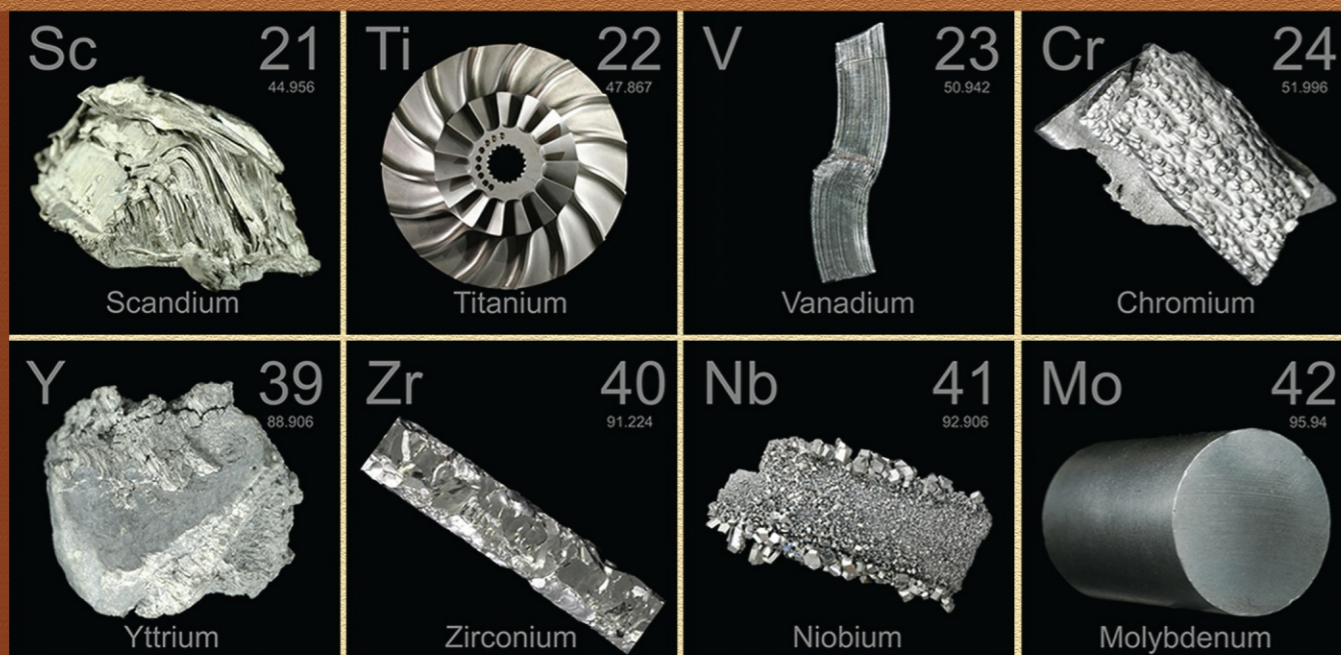
индекс 80568
80568 Index

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

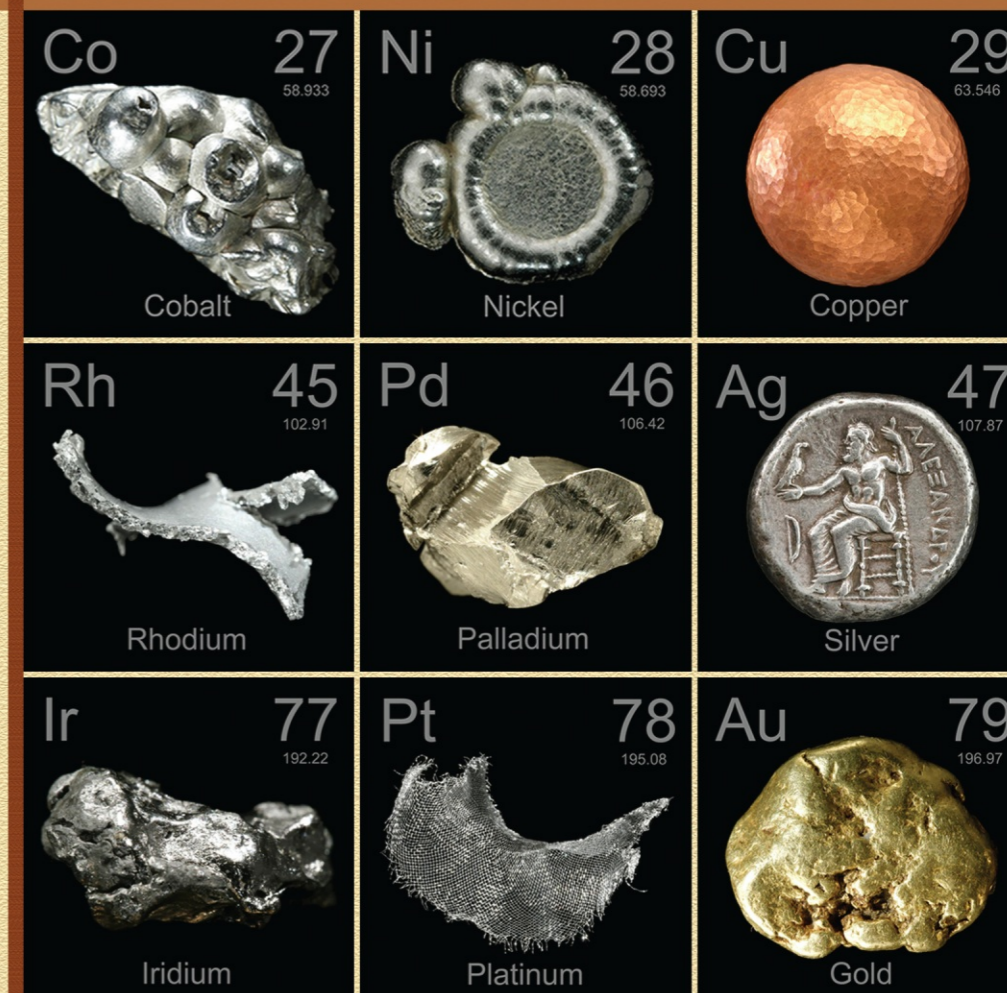
ISSN 1606-867X
eISSN 2687-0711

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES



Том
Vol. 22, № 4
2020



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

The scientific journal "Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy"
(CONDENSED MATTER AND INTERPHASES)
is the leading scientific publication in Russia on key problems
of condensed matter and physico-chemical processes
at the interfaces and in the volume.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Рецензируемый научный журнал

Выпускается 4 раза в год

Том 22, № 4, 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 в сфере связи,
информационных технологий
и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

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

специальности: 02.00.01 – Неорганиче-
ская 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 25.12.2020

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 12,2.
Тираж 50 экз. Заказ 627

Отпечатано с готового оригинал-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. Селеменов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

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

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

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

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

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

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

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

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

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

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

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

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

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

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

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

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

В. Сиваков, д-р наук (Йена, Германия)

Ответственный секретарь

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

ОБЗОР

Кузнецов В. А., Куцев П. О., Останкова И. В., Пульвер А. Ю., Пульвер Н. А., Павлович С. В., Полтавцева Р. А.

Современные подходы к медицинскому использованию сополимерных рН- и температурно-чувствительных гидрогелей (обзор)

417

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Афонин Н. Н., Логачева В. А.

Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

430

Ганьшина Е. А., Гаршин В. В., Буйло Н. С., Зубарь Н. Н., Ситников А. В., Домашевская Э. П.

Исследование магнитных свойств аморфных многослойных наноструктур $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с помощью экваториального эффекта Керра

438

Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю.

Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита

446

Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б.

Термодинамические свойства теллуридов тербия

453

Имамалиева С. З.

Новые теллуриды таллия с редкоземельными элементами

460

Корсакова А. С., Котиков Д. А., Гайдук Ю. С., Паньков В. В.

Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

466

Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Барабаш Д. Е.

Развитие представлений о реологическом поведении строительных смесей с учетом фрактально-кластерных процессов при их структурообразовании

473

Лукьянова В. О., Гоц И. Ю.

Оценка диффузионно-кинетических и термодинамических характеристик Al-Sm-H сплавов

481

Терехов В. А., Теруков Е. И., Ундалов Ю. К., Барков К. А., Занин И. Е., Сербин О. В., Трапезникова И. Н.

Структурная перестройка пленок $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ при импульсном фотонном отжиге

489

Томина Е. В., Ласточкин Д. А., Мальцев С. А.

Синтез наноломинофоров $\text{YPr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ спрей-пиролитическим и микроволновым методами

496

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кострюков В. Ф., Игонина А. Е.

Микроволновый синтез наночастиц CaTiO_3 золь-гель методом

504

АННОТАЦИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

507



Обзор

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3113>

Поступила в редакцию 10.09.2020

Принята к публикации 28.09.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.64:544.726

Современные подходы к медицинскому использованию сополимерных pH- и температурно-чувствительных гидрогелей (обзор)

© 2020 **В. А. Кузнецов**^{a,b}, **П. О. Кущев**^{a,b}, **И. В. Останкова**^{a,b}, **А. Ю. Пульвер**^{a,c}, **Н. А. Пульвер**^{a,c}, **С. В. Павлович**^a, **Р. А. Полтавцева**^a

^aНациональный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, ул. Академика Опарина, 4, Москва 117997, Российская Федерация

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

^cООО «Институт Биологии Старения» ул. Платонова, 19, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В этой статье приведен обзор медицинского использования pH- и температурно-чувствительных полимерных гидрогелей. Такие полимеры характеризуются термо- и pH-чувствительностью в водных растворах при температуре функционирования живых организмов и могут реагировать на малейшие изменения условий окружения. По причине этого поведения они получили название стимул-чувствительные полимеры. Такой отклик на внешний раздражитель происходит за счет амфифильности (дифильности) этих (со)полимеров. Термин гидрогели включает в себя несколько понятий макро- и микрогели. Микрогели, в отличие от макрогелей, представляют собой полимерные частицы, которые находятся в диспергированном состоянии в жидкости и являются нано- или микрообъектами. В обзоре представлены работы, отражающие основные пути получения таких полимерных материалов, среди них осадительная полимеризация, как основной, наиболее простой и доступный способ, миниэмульсионная полимеризация, микрофлюидика и послойная адсорбция полиэлектролитов. Подобные системы, несомненно, будут перспективны для использования их в биотехнологии и медицине, из-за того, что они представляют собой набухшие жидкостью частицы, способные связывать и нести внутри себя различные вещества, от низко- до высокомолекулярных. Также важным фактором является то, что небольшое нагревание и охлаждение или незначительное изменение pH среды переводит систему из гомогенного в гетерогенное состояние и обратно. Именно это дает возможность использовать данные полимеры как средства направленной доставки лекарств, позволяющие снизить негативное влияние токсичных веществ, используемых для лечения, на весь организм и направить это действие в определенную точку. Помимо этого, такие полимеры можно использовать для создания «умных» покрытий имплантируемых материалов, а также искусственного матрикса для регенерации клеток и тканей, способствуя значительному повышению вероятности приживаемости и скорости восстановления клеток и тканей.

Ключевые слова: гидрогель, микрогель, N-изопропилакриламид, термочувствительность, pH-чувствительность, гетерофазная полимеризация.

Источник финансирования: исследование выполнено при поддержке Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Министерства здравоохранения Российской Федерации, в рамках выполнения государственного задания по теме «Разработка и реализация методики восстановления эндометрия на основе жидкой биоинженерной ткани с регулируемой температурой фазового перехода» в 2020 году.

✉ Кущев Петр Олегович, e-mail: peter.kushev@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: [Кузнецов В. А.], Кущев П. О., Останкова И. В., Пульвер А. Ю., Пульвер Н. А., Павлович С. В., Полтавцева Р. А., Современные подходы к медицинскому использованию сополимерных рН- и температурно-чувствительных гидрогелей (обзор). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 417–429. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3113>

For citation: [Kuznetsov V. A.], Kushchev P. O., Ostankova I. V., Pulver A. Yu., Pulver N. A., Pavlovich S. V., Poltavtseva R. A. Modern approaches to the medical use of copolymer pH- and temperature-sensitive hydrogels (review). *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 417–429. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3113>

1. Введение

В последние десятилетия на стыке химии полимеров, нанотехнологий, биологии, фармацевтики, биотехнологии, медицины возникло и неизменно привлекает постоянно растущее внимание новое научное направление, связанное с так называемыми «умными» или «интеллектуальными» материалами (*smart* или *intelligent materials*) [1]. «Умные» материалы на основе водорастворимых полимеров привлекают заметный как научный, так и практический интерес. Это связано с тем, что они имеют ряд уникальных свойств: температурно-, рН-чувствительность, дифильность структуры и т.д. В связи с этим они получили название стимул-чувствительные полимеры, так как могут откликаться на внешние воздействия среды [2–5]. Реакция на внешнее воздействие происходит за счет амфифильности (дифильности) (со)полимеров. Обычно используются мономеры, имеющие в своей структуре как гидрофильные, так гидрофобные сегменты. На данный момент такие вещества активно применяются в роли дисперсантов, эмульгаторов, солюбилизаторов, в косметологии, для выделения лекарственных препаратов и т. д. [6, 7].

Среди «умных» полимеров есть представители, которые могут реагировать на изменения температуры, рН, ионной силы, содержание неорганических, органических веществ и высокомолекулярных соединений различной природы, интенсивности освещения, напряженности электрического поля и др. Методы синтеза таких гидрогелей (осадительная полимеризация, эмульсионная полимеризация) зачастую просты и предельно легко масштабируются до опытного производства, а синтезируемые частицы, получаемые этими методами, будут иметь достаточно узкое распределение по размерам.

Эти системы бесспорно будут перспективны для использования их в биотехнологии и медицине. Они представляют собой очень простой инструмент управления системой. Незначительный нагрев и охлаждение или небольшое изменение рН среды приводит к переходу от гомогенной системы к гетерогенной и обратно, что сильно меняет значение набухаемости гидрогелей. В

настоящее время такие полимеры уже находят практическое применение для концентрирования и очистки биологически активных веществ или фиксации биокатализаторов.

Для медицинского использования таких гидрогелей в последние годы были разработаны методы их получения из биоразлагаемых и нетоксичных полимеров [8]. Под термином гидрогели понимают как макро-, так микрогели. Последние отличаются тем, что полимерные частицы находятся в диспергированном состоянии в жидкости и представляют собой нано- или микрообъекты. В связи с тем, что микрогель представляет собой набухшую жидкостью частицу, они могут связывать и нести внутри себя различные вещества, от низко- до высокомолекулярных. Этот факт говорит о том, что такие системы идеально подходят на роль доставщиков лекарственных средств. Регулируя размеры частиц в процессе синтеза или с помощью внешнего воздействия среды (температура, рН), а также вводя в состав микрогеля различные мономеры, с помощью которых регулируется чувствительность и скорость разложения, можно создать систему с точно заданными параметрами, при которых она будет эффективно работать, и добиться точной доставки лекарства к пораженным клеткам и тканям. Помимо этого, гидрогели открывают возможности и в регенеративной медицине: поверхности, покрытые такими полимерами, могут использоваться для выращивания клеток с образованием тканей, которые можно использовать либо в качестве наружных покрытий биоматериалов для имплантации, либо для применения в регенерации различных частей организма.

2. Средства доставки лекарств

Благодаря сетчатой структуре гидрогелей, содержащей в своих порах до 90 % жидкости, они представляют собой новый класс средств доставки широкого спектра различных препаратов [9]. К неоспоримым преимуществам микрогелей можно отнести возможность при синтезе управлять составом и свойствами путем использования различных подходов. Зачастую микрогели с близким химическим составом могут

быть получены в широком диапазоне размеров от нескольких десятков нанометров до сотен микрометров (в зависимости от способа получения или состава реакционной смеси). Варьируя степень сшивки микрогелей, можно изменять размер пор внутри него, что может использоваться для контролируемого высвобождения препарата, загруженного в микрогель.

Использование многочисленных реакций биоконъюгации позволяет функционализировать микрогели, что является необходимым шагом при переходе от «пассивной» к «активной» доставке [10].

Сетчатая структура дает микрогелям широкие возможности для создания гибридных нанобиоматериалов, способных сочетать в себе такие важные биомедицинские приложения как направленная доставка и визуализация (крайне популярный сейчас принцип «тераностики» [11], произошедший от сочетания слов терапия и диагностика) или направленная доставка и возможность локального разогрева (что используется для гипертермической терапии опухолей).

В отличие от липосом, хорошо изученных в течение последних десятилетий и в настоящее время широко используемых в терапии для направленной доставки лекарственных препаратов, микрогели являются менее изученным и более широким классом контейнеров для доставки. Наиболее популярны микрогели на основе полисахаридов: хитозана, декстрана, целлюлозы и прочих [12, 13]. Использование для направленной доставки микрогелей на основе белков менее предпочтительно, так как они обладают большей иммуногенностью, в свою очередь использование микрогелей на основе человеческих (альбумин) или неиммуногенных белков (коллаген, желатин) открывает возможности для простого синтеза биоразлагаемых лекарственных носителей [14]. Микрогели на основе природных полимеров обладают высокой биосовместимостью и крайне низкой токсичностью, но могут распознаваться компонентами иммунной системы и выводиться из организма. В свою очередь, синтетические полимеры, в особенности те, что содержат гидрофильные макромономеры полиэтиленгликоля или полиглицерина, обладают крайне высокой стабильностью в растворе и пониженной сорбцией белков, что делает их аналогами «*stealth*»-липосом. Среди синтетических полимеров подавляющее большинство работ было посвящено микрогелям на основе поли(N-изопропилакриламида) ПНИПААм [15]. Причинами этого является легкость получения и монодисперсность микрогелей, син-

тезированных по механизму осадительной полимеризации в водном растворе. Среди других полимеров, используемых в направленной доставке при помощи микрогелей, высокое распространение получили полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), а также олигоэтиленгликольметакрилата (ОЭГМА) [14].

Для доставки лекарства крайне важно, чтобы в микрогель загружались значительные количества препарата, и загруженный препарат высвобождался эффективно и контролируемо. Для этого необходимо, чтобы препарат связывался с микрогелем. Обычно это реализуется за счет гидрофобных взаимодействий (низкой растворимости препарата в воде), но было показано, что для достижения высоких (20 % и более) степеней загрузки препаратом одних гидрофобных взаимодействий недостаточно, и требуется наличие других видов взаимодействия – водородных связей или электростатического притяжения [16].

В большинстве работ микрогели используют для доставки цитостатиков: доксорубицина, даунорубицина, цисплатина и метотрексата [9]. В этих работах микрогели являются аналогами липосомальных формуляций упомянутых препаратов, и эффект, наблюдаемый при их использовании, часто бывает схожим. Но использование микрогелей открывает более широкие возможности для доставки гидрофильных препаратов, имеющих значительное количество заряженных групп. В этом случае связывание между препаратом и микрогелем осуществляется за счет многочисленных ионных взаимодействий между разноименными зарядами препарата и гидрогеля. Данный подход был успешно применен в работах по доставке нуклеотидных аналогов трифосфатов [17].

Использование ионных взаимодействий для создания комплекса препарат – микрогель крайне важно для биомолекул: нуклеиновых кислот и белков. Микрогели могут весьма эффективно выполнять роль контейнеров для доставки таких биомолекул, как белки и пептиды [18], что делает их использование весьма перспективным направлением в векторной доставке лекарственных препаратов.

Использование микрогелей позволяет избежать побочных эффектов цитостатиков, понизить их общую токсичность и нефротоксичность, что способствует улучшению состояния животных на моделях *in vivo*. В настоящее время область изучения направленной доставки препаратов является одной из наиболее быстроразвивающихся и, очевидно, что для внедрения в микрогели будут использованы и другие препараты.

Высвобождение препарата также крайне важно для эффективного воздействия микрогеля. Во многих случаях выход препарата происходит самопроизвольно, за счет диффузии или ионного обмена. Использование термочувствительных, fotocувствительных, pH-чувствительных полимеров позволяет осуществить контролируемое высвобождение препарата, что позволяет добиться селективности воздействия на опухоли [19].

Среда опухоли зачастую имеет более кислый pH, ввиду высокой метаболической активности и плохого развития ее лимфатических сосудов. pH-зависимое набухание микрогелей является универсальным способом высвобождения препарата из микрогеля, широко изучаемых в многочисленных работах. Интересен также подход, когда pH-зависимое набухание приводит к выделению на поверхности микрогеля функциональных групп, скрытых при нормальном pH = 7.4. При этом функциональными группами могут быть как лиганды к рецепторам на поверхности раковых клеток, так и вирусные пептиды (TAT-пептид и др.), обеспечивающие эффективное pH-зависимое проникновение микрогелей в клетки [20].

Существует несколько способов, используемых при создании биоразлагаемых микрогелей (8). В первую очередь, можно использовать разлагаемые полимеры. В качестве примера можно привести некоторые природные биополимеры: полисахариды и их производные, коллаген, сшитый глутаровым диальдегидом и многие другие, а также получившие широкое распространение полимеры на основе сополимера молочной и гликолевой кислоты (ПМГК) или их производных. С другой стороны, необязательно, чтобы микрогель распадался в организме до мономеров. Сам полимер может быть неразложимым, но содержать сшивки, способные разлагаться в организме самопроизвольно (зачастую содержат связи, неустойчивые в области кислых pH, наблюдаемые в лизосомах клеток): β -тиопропионатные связи, метакриловые эфиры ПМГК, ортоэфиры, либо под действием некоторых ферментов. Примером последних могут быть производные пептидов, специфически узнаваемых металлопротеиназами.

Одним из самых простых и хорошо изученных способов добиться разлагаемости полимера является введение в него сшивающего агента, содержащего дисульфидную связь. Зачастую реакция синтеза представляет собой «живую» радикальную полимеризацию – RAFT-полимеризацию (от английского «*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*» – «полимеризация путём обратимого присоединения и фрагмен-

тирования») [21]. Использование RAFT позволяет более четко контролировать состав и свойства синтезированных микрогелей. Дисульфидные связи способны легко восстанавливаться в клеточной цитоплазме за счет наличия системы восстановления, использующей фермент глутатионредуктаза и субстрат трипептидглутатиона, присутствующий в клетках в концентрации порядка 5 ммоль и эффективно восстанавливающий –S–S– связи за счет дисульфидного обмена.

Особый интерес представляют микрогели, находящиеся в набухом состоянии в водных растворах. Эта группа микрогелей также часто называется гидрогели. Именно гидрогели привлекают к себе огромный интерес, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и огромному числу практических приложений от фотонных кристаллов и микролинз до контейнеров для доставки лекарств [22]. Таким образом, микрогели представляют собой крайне широкий класс материалов с различным составом, размерами и морфологией.

По способу получения и характеру сшивок микрогели часто подразделяют на физические и химически сшитые [23]. К первым относят гели, представляющие собой полимерные сетки, связанные между собой благодаря переплетению отдельных макромолекул и/или многочисленным нековалентным взаимодействиям, существующим между полимерными цепями. Силы притяжения, удерживающие цепи между собой представляют собой водородные связи, Ван-дер-ваальсовы, электростатические или гидрофобные взаимодействия. Таким образом, подобные микрогели могут быть обратимо растворены при определенных условиях, ослабляющих эти взаимодействия (изменение pH, ионной силы или добавление хаотропных реагентов).

Другим классом гидрогелей являются химически сшитые гели. Эти микрогели обладают высокой стабильностью, благодаря наличию ковалентных связей, соединяющих цепи полимеров в сетке микрогеля. Основным способом получения такого рода микрогелей является полимеризация с использованием полифункциональных мономеров-сшивателей. На данный момент микрогели включают в себя огромное множество полимерных частиц с различными свойствами. Различие в свойствах приводит к возможности классификации тех или иных микрогелей по типу чувствительности. Чувствительность выражается в способности изменять свои физико-химические свойства под действием различных внешних параметров.

Самыми распространенными из них являются температура, pH, ионная сила, интенсивность света, электромагнитное излучение и даже некоторые простые органические молекулы [24]. Чаще всего микрогели претерпевают изменение своего объема, что можно использовать во многих областях науки, таких как биотехнология и биомедицина [25].

Помимо классификации по типу чувствительности, существует классификация по способу получения. На данный момент существует множество различных методов, имеющих свои преимущества и недостатки. Миниэмульсионная сополимеризация водорастворимых мономеров в несмешивающихся органических растворителях в присутствии ПАВ позволяет строго контролировать состав получаемых микрогелей. Таким образом, легко синтезировать микрогели с включенными в него водорастворимыми макромолекулами (белки и др.), а также наночастицами (Fe_3O_4 , Pd, Ag, CdSe). К недостаткам метода полимеризации в миниэмульсиях [26] следует отнести необходимость использования внешнего диспергирующего воздействия, что зачастую приводит к разрушению включаемых в сетку микрогеля биомолекул.

Микрофлюидика является по-своему уникальным методом синтеза микрогелей, позволяющим синтезировать полимерные частицы от 1 до 200 мкм, с максимально узким распределением по размеру. Это достигается за счет контролируемого распада струи одной фазы в среде другой. Особая геометрия канала и возможность генерировать различные типы капель позволяет получать частицы различной формы, а диаметр сечения канала строго определяет область допустимых размеров частиц [27]. Размер частиц таких микрогелей также зависит от скорости потока дисперсионной фазы. К достоинствам этого метода можно отнести контроль за морфологией и структурой получаемых частиц. Микрофлюидика позволяет в очень мягких условиях синтезировать частицы Януса (разновидность полифункциональных микро- или наноразмерных частиц, состоящих из двух и более частей разного химического состава и/или формы, с отличающимися свойствами) [28], микрогели с частицами различной формы, а также слоистые структуры путем полимеризации структур типа капля-в-капле [29], что, в свою очередь, позволяет получать гибридные частицы, в том числе содержащие внутри живые клетки [30]. К недостаткам данного метода можно отнести весьма низкую производительность, высокую стоимость и

область размеров синтезируемых микрогелей от единиц до сотен микрометров.

Принципиально другой подход, схожий с микрофлюидикой был разработан *De Simone*. Данный метод уникален тем, что он универсален и позволяет получать полимерные частицы размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. Этот метод [31], названный "PRINT" (*Particle Replication In Non-wetting Templates*), представляет собой вариант импринт-литографии, использующий эластомерные формы, покрытые гидрофобным перфторполимером. Раствор мономеров или макромономеров в воде помещается между двумя гидрофобными поверхностями, проводится процесс полимеризации или поликонденсации, после чего поверхности можно легко отделить друг от друга, а частицы извлечь из формы. Данный метод обладает неоспоримыми преимуществами, такими как строгий контроль размера частиц, их формы и состава, а также функциональность поверхности. Мягкие условия синтеза позволяют вносить в систему микрогелей неустойчивые соединения и биомолекулы без потери их функциональности.

Послойная адсорбция полиэлектролита является одним из наиболее распространенных методов получения капсул и микрогелей. *Decher* создал поколение многослойных пленок на поверхности путем последовательной адсорбции катионных и анионных полиэлектролитов [32]. Данный подход может быть использован для покрытия полиэлектролитами микрогелей или наночастиц. Например, *Sauzedde* [33, 34] описал интересную процедуру, в которой анионные наночастицы оксида железа (около 10 нм) были адсорбированы катионными микрогелями. Далее полимер, содержащий карбоксильные группы, образовывал покрытие на поверхности исходных микрогелей, окружая их своей оболочкой. Огромные возможности для широкомасштабного создания микрогелей с контролируемой структурой предоставляет комбинированный подход, сочетающий в себе два процесса: контролируемую самосборку полимерных мицелл с последующей ковалентной сшивкой. Этот метод позволяет получать широкий спектр микрогелей с разнообразной структурой путем простого подбора растворителей и противоионов. Таким образом были получены сферы, эллипсы и даже тороиды [19]. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость использования монодисперсных полимеров со строго контролируемой структурой и молекулярной массой, а также многостадийность синтеза от мономеров до конечных продуктов.

Одним из самых привлекательных подходов к синтезу микрогелей является использование осадительной полимеризации [35]. К неоспоримым преимуществам данного метода можно отнести одностадийность, легкость масштабирования, высокую производительность, использование воды в качестве растворителя («зеленая химия»). Состав можно контролировать путем введения различных мономеров, способных придавать микрогелям требуемые свойства. Особенностью данного процесса является то, что при проведении полимеризации с использованием мономера, образующего термочувствительный полимер, частицы-зародыши образуются практически одновременно по всему объему.

Это, в свою очередь, приводит к необычайно высокой для свободнорадикальной полимеризации монодисперсности микрогелей. К недостаткам этой реакции следует отнести необходимость проведения реакции при нагревании (обычно около 70 °С) и в присутствии свободных радикалов, что исключает возможность прямого введения в реакцию чувствительных реагентов и биомолекул, однако это возможно эффективно осуществить после синтеза и очистки микрогелей.

3. Функциональные биоматериалы

Наиболее наглядным применением термочувствительных гидрогелей является культуральная посуда со слоями ПНИПААм различной толщины и плотности на днище [36], позволяющая контролировать адгезию и отслоение клеток путем изменения температуры, формируя отделяемый от подложки монослойный клеточный пласт. Одним из его преимуществ является то, что остающийся на его базальной поверхности термочувствительный гидрогель [37] при температуре тела действует как клеточный клей, и клеточные пласты можно легко трансплантировать, просто размещая пласт на пораженном участке без швов или иных методов фиксации. Кроме того, клеточные пласты после трансплантации остаются на месте, в то время как клетки, трансплантированные в составе инъекционный клеточной суспензии, склонны к миграции [38].

Для эффективного изготовления клеточных пластов были исследованы различные типы культуральной посуды, что привело к появлению новых биомедицинских технологий (табл. 1).

Кроме того, клеточная активность отделяемых от подложки простым понижением температуры монослойных пластов может превышать таковую у клеток, мобилизуемых пищеварительными ферментами (трипсином) и эмульгатора-

ми (ЭДТА/ЭГТА). Таким образом, секреция некоторых цитокинов клетками пласта может быть выше, чем у клеточной суспензии, что способно оказывать терапевтические эффекты.

При изучении потенциального использования микрогелей в качестве покрытий для биоматериалов, *Gap* и *Lyop* исследовали термочувствительные наночастицы ПНИПААм, привитые полиэтиленгликолем (ПЭГ), полученные путем свободно радикальной осадительной сополимеризации с ПЭГ монометиловым эфиром метакрилата ($M_w = 1$ кДа) [48]. Решение проблем широкого распределения частиц по размерам, расширения объемного фазового перехода микрогелей, и сдвиг температуры фазового перехода в более высокую область температур из-за присутствия ПЭГ, осуществлялось использованием двухстадийного метода осадительной полимеризации. В результате таковой цепи ПЭГ локализовались на внешней границе частиц. В соответствии с многочисленными предыдущими исследованиями по прививке ПЭГ как на макроскопические поверхности, так и на частицы / макромолекулы [49, 50] было обнаружено, что адсорбция белка на микрогеле подавляется в результате включения ПЭГ в частицы, особенно когда эти цепи находятся в оболочке микрогеля.

Как исследования адсорбции белка, так и ^1H ЯМР показали, что боковые цепи ПЭГ вытягиваются наружу от поверхности частиц, и что частицы разрушаются при температуре выше температуры фазового перехода. Интересно, что аналогичные эффекты наблюдались для частиц, где цепочки ПЭГ локализованы в ядре частицы. Это позволяет предположить, что прививки ПЭГ могут проникать через оболочку ПНИПААм, когда она находится в своем фазово-разделенном состоянии.

Аналогично, *Nolan* и др. исследовали фазовый переход и адсорбцию белка для частиц микрогеля ПНИПААм, сшитых ПЭГ-диакрилатами с различным соотношением и разной длиной цепи [51]. На основании метода светорассеяния было обнаружено увеличение температуры и величины фазового перехода с возрастанием концентрации сшивающего агента ПЭГ, включенного в микрогели. Качественные различия в плотности частиц с использованием центрифугирования показали, что сетки микрогелей получаются тем плотнее, чем выше концентрация ПЭГ. На основании исследований ЯМР-спектроскопии было сделано заключение, что более длинные поперечные связи ПЭГ выступают из плотной глобулярной сети, что приводит к снижению неспецифической адсорбции белка с увеличени-

Таблица 1. Типичные направления практического применения клеточных пластов в восстановительной терапии

Терапевтическое применение	Клетки	Способ создания клеточных пластов	Источники
Пластика роговицы	Эпителий слизистой оболочки полости рта	С помощью термочувствительных матриц-вставок для культуральных планшетов, и фидерных клеток линии 3T3, обработанных митомицином С.	[39]
Устранение интраоперационного синдрома утечки воздуха	Дермальные фибробласты	С помощью термочувствительной культуральной посуды, трансплантация двуслойных клеточных пластов.	[40]
Регенерация пародонта	Клетки, полученные из периодонтальной связки	С помощью термочувствительной культуральной посуды, трехслойные клеточные пласты с добавкой тканого полигликолевого материала; костные дефекты заполнены пористым β -трикальцийфосфатом.	[41]
Лечение дилатационной кардиомиопатии	Миобласты поперечно-полосатой мускулатуры	С помощью термочувствительной культуральной посуды, трансплантация многослойных клеточных пластов.	[42]
Предотвращение формирования стриктур после эндоскопического иссечения подслизистой пищевода	Эпителиальные клетки слизистой оболочки полости рта	С помощью термочувствительных матриц-вставок для культуральных планшетов, и эндоскопической аппликации.	[43]
Восстановление хряща	Хондроциты из колленных суставов	С помощью термочувствительной культуральной посуды, трансплантация многослойных клеточных пластов.	[44, 45]
Профилактика внутриматочных спаек	Эпителиальные клетки слизистой оболочки полости рта	С помощью термочувствительных матриц-вставок для культуральных планшетов, и фидерных клеток линии NIH-3T3.	[46]
Послеоперационное восстановление слизистой оболочки среднего уха	Эпителиальные клетки слизистой оболочки полости носа	С помощью термочувствительных матриц-вставок для культуральных планшетов.	[47]

ем длины цепи и содержания ПЭГ. По аналогии, поверхностно-связанные микрогели, содержащие цепи ПЭГ большей длины, демонстрировали отсутствие обрастания и устойчивость к адгезии клеток в среде, содержащей сыворотку.

Аналогичное подавление адсорбции белка и клеточной адгезии наблюдалось Scott и соавторами для микрогелевых агрегатов, образованных октавинилсульфоном, модифицированным ПЭГ и бычьим сывороточным альбумином [52]. Учитывая не зависящую от геометрии модификацию поверхности, ПЭГ-илированные микрогели представляют потенциальный интерес для тех областей науки, где требуются необрастающие покрытия.

В попытке еще более улучшить характеристики покрытий на основе микрогеля путем увеличения плотности его поверхности, South и др. исследовали использование центробежной агрегации микрогелевых пленок [53]. При этом плен-

ки, образованные из частиц микрогеля, были получены либо путем центрифугирования («активный» метод), либо с помощью погружной адсорбции («пассивный» метод). Было обнаружено, что микрогели, активно осаждаемые на поверхность, имеют меньшие отпечатки и более плотно упакованы, в сравнении с уменьшенным поверхностным распространением глобулярных белков при сильном осаждении из потока. При использовании этого преимущества было продемонстрировано «активное» осаждение для изготовления полиэлектролитных многослойных материалов, содержащих анионные микрогели и катионный линейный полимер. Такие многослойные микрогели продемонстрировали эффективное блокирование нижележащего субстрата в отношении адгезии макрофагов, представляющих интерес, например, для модуляции воспалительного ответа на имплантированные биоматериалы.

Кроме того, Wang с соавторами изучали использование самособирающихся микрогелей для подавления бактериальной колонизации синтетических поверхностей [54]. При этом были исследованы два антимикробных механизма, а именно: 1) модуляция поверхностной адгезивности клеток и 2) локальное хранение / высвобождение антимикробных веществ. Для этого микрогели на основе ПЭГ и сополимера ПЭГ с акриловой кислотой (ПЭГ-АК) синтезировали методом суспензионной фотополимеризации, и полученные микрогели осаждали на покрытый поли-L-лизинном кремний, которые образовывали субмонослойное покрытие. После осаждения в микрогель вводили катионный антимикробный пептид (L5), причем содержание пептида оказалось значительно выше в микрогелях ПЭГ-АК, чем в чистых микрогелях ПЭГ в связи с электростатическим фактором. Было обнаружено, что покрытие кремниевой подложки, не содержащей пептидов, микрогелем ПЭГ-АК значительно снижает колонизацию поверхности *S. epidermidis*, причем степень ингибирования увеличивается с уменьшением среднего расстояния между микрогелями с поверхностными связями. Введение пептида L5 в микрогели после осаждения дополнительно снижала колонизацию покрытия *S. epidermidis* до низкой величины, наблюдаемой для контрольного макроскопического ПЭГ-геля.

Wang и Libera исследовали поверхностное осаждение микрогелей, образованных суспензионной полимеризацией АК и ПЭГ, на модифицированные полилизинном поверхности кремния и влияние их гранулярной природы на адсорбцию белков [55]. Было обнаружено, что поверхностно-связанные микрогели ПЭГ-АК эффективно противостоят адсорбции фибронектина. Напротив, незащищенный полилизин между прилипшими частицами микрогеля (субконфлюэнтное покрытие) легко адсорбирует этот белок, тем самым создавая неупорядоченный массив неадгезивных областей субмикронного размера на адгезивной поверхности клеток. Было обнаружено, что по сравнению с поверхностями, адгезированными полностью, микрогелевые покрытия приводят к быстрому распространению и пролиферации клеток, в то время как направление дифференцировки не изменяется. Посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было показано, что остеобласты растут над поверхностью микрогеля, прилипая к участкам поверхности, подвергавшимся воздействию полилизина, тогда как оптическая микроскопия с временным разрешением демонстрирует более

высокую подвижность клеток на поверхности, покрытой микрогелем. Эти находки соответствуют многочисленным исследованиям поверхностей биоматериала, структурированных различными способами, и согласуются с концепцией межклеточных взаимодействий на поверхности, регулируемой пространственным распределением участков адгезии клеток. Кроме того, они предполагают, что адсорбция микрогеля может представлять интересный способ контроля клеточных процессов, участвующих в заживлении после имплантации биоматериала.

Точно так же Tsai и др. исследовали микрогели ПНИПААм, нанесенные на полистирольные подложки методом погружения [56]. При изменении скоростей удаления субстрата были сформированы структуры поверхности, на которых четко видны полосы плотно упакованных микрогелей ПНИПААм, разделенных промежутками, содержащими редко распределенные микрогели. Было обнаружено, что при посеве на такие микропаттернные субстраты клетки NIH-3T3 закрепляются преимущественно в промежутках, образуя клеточные агломераты. Через три дня после посева клетки образовали конфлюэнтные клеточные слои. Извлечение клеточных пластов фибробластов из субстратов проводилось путем понижения температуры за счет терморективности нижележащего слоя микрогеля ПНИПААм, аналогично другим модифицированным ПНИПААм слоям или иным образом реагирующим поверхностям для сбора клеточных пластов.

Рассматривая проблему взаимодействия клеток с различными поверхностными особенностями гранулированных микрогелевых пленок, Lynch и др. изучали получение полимерных покрытий с контролируемой топографией поверхности в микрометровом масштабе, используя частицы микрогеля [57]. С помощью изменения взаимодействия между частицами микрогелей было проведено разделение частиц по фазам на плотные и обедненные частицами домены, которые после испарения растворителя оставались на поверхности. При изменении размера частиц меняется размер образовавшихся пор и их распределение в пленке. Было показано, что такие системы могут быть сформированы в различные структуры, даже полученные из частиц микрогеля одинакового размера и одинакового состава. Как показано для клеток *HeLa*, выращенных на поверхностях микрогеля на основе трет-бутилакриламида / изопропилакриламида 200 нм, клетки могут либо расти в порах микрогеля, где их распространение ограничено размером пор,

либо они могут расти вдоль плотных доменов между порами, в этом случае клетки принимают удлиненную форму.

Сделав ставку на управляемую неоднородность поверхности, *Li* и др. комбинировали сборку с контролем смачиваемости поверхности микрокаплями с использованием тиснения полидиметилдисиоксидом и последующей фиксацией для сборки тысяч гетерогенных трехмерных микроокружений для клеток с точным контролем индивидуальных форм, размеров, химических концентраций, плотности клеток и трехмерного пространственного распределения множества компонентов [58].

В работе *Bridges* и др. по исследованию биологического отклика тонких пленок, образованных микрогелями ПНИПААм, сшитыми с полиэтиленгликольдиакрилатом, были наиболее полно описаны биологические реакции на поверхностях, покрытых микрогелем [59]. Эти частицы были привиты к ПЭТ-субстрату с конформным покрытием, которые, как было обнаружено, значительно снижают адсорбцию фибриногена, а также адгезию и распространение первичных человеческих моноцитов / макрофагов. Также было обнаружено, что микрогелевые покрытия приводят к снижению адгезии лейкоцитов, а также противовоспалительных цитокинов (TNF α , IL-1 β , MCP-1) после внутрибрюшинной имплантации.

Оценивая биологический отклик поверхности, покрытой микрогелем *in vivo*, *Bridges* и др. исследовали хронические воспалительные реакции на микрогелевые покрытия, состоящие из микрочастиц ПНИПААм, сшитых с полиэтиленгликольдиакрилатом, нанесенным на ПЭТ [60]. При этом немодифицированные и покрытые микрогелем ПЭТ-диски имплантировали подкожно крысам в течение 4 недель, а эксплантаты анализировали с помощью гистологии и иммуногистохимии. Обнаружено, что микрогелевые покрытия уменьшают хроническое воспаление и приводят к более тонким волокнистым капсулам, которые содержат на 40 % меньше клеток по сравнению с немодифицированными ПЭТ-дисками. Кроме того, образцы, покрытые микрогелем, содержали значительно более высокие уровни макрофагов (80 %), чем немодифицированные ПЭТ. Эти результаты демонстрируют, что микрогелевые покрытия уменьшают хроническое воспаление, вызванное имплантированными биоматериалами.

Однако имеются также сообщения о том, что микрогелевые покрытия не обеспечивают улучшенных характеристик и биологической реак-

ции на биоматериалы. Таким образом, учитывая, что эффективность нейронных электродов, имплантированных в мозг, часто ограничивается реакцией хозяина в окружающей мозговой ткани, включая образование астроцитарного рубца, гибель нейрональных клеток и воспаление. *Gutowski* и др. исследовали реакцию хозяина на кремниевые нейронные электроды с поверхностными покрытиями, сформированными микрогелями ПНИПААм-АК-ПЭГ и без них [61]. *In vitro* значительно уменьшена адгезия астроцитов и микроглии для покрытых микрогелем электродов по сравнению с контрольными элементами без покрытия. Кроме того, микрогелевые покрытия уменьшали набор астроцитов вокруг имплантата для электродов, имплантированных в кору головного мозга крысы. Однако реакция микроглии указала на постоянство воспаления, и плотность нейронов вокруг имплантированных электродов была ниже для обеих групп имплантатов по сравнению с неповрежденным образцом. Таким образом, в совокупности был сделан вывод о том, что микрогелевые покрытия не улучшают значительно реакции хозяина на имплантированные нейронные электроды.

Хотя основное внимание в контексте биоматериалов было уделено вопросам, связанным с имплантатами, использование микрогелевых покрытий открывают широкие возможности, например, для дифференциации и роста клеток, которые можно использовать либо в качестве покрытий поверхности биоматериалов, либо для применения в регенеративной медицине.

По аналогии с поверхностями, модифицированными прививкой или адсорбцией ПНИПААм или других термочувствительных полимеров [62], клеточная адгезия улучшается при повышенной температуре (то есть при разрушении связей, вызванным ухудшением условий растворения), тогда как отрыв клетки происходит при понижении температуры или увеличении растворимости цепей ПНИПААм, вызывая их набухание. Исследуя эти эффекты, *Schmidt* и соавторы продемонстрировали, что пленки микрогеля ПНИПААм можно использовать для контролируемого отделения адсорбированных клеток с помощью термочувствительности [63]. При этом свойства микрогеля в адсорбированном состоянии, а также их изменения при изменении температуры изучались с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Анализ показывает, что содержание воды, поверхностная адгезия и наномеханические свойства резко изменяются при достижении полимерной пленкой критической темпе-

ратуры, создавая при этом основу для быстрого отклика клеток на изменения температуры, как с точки зрения количества закрепившихся клеток, так и их морфологии. Аналогичные результаты были представлены также Uhlig и др. [64].

4. Заключение

Исследование pH- и термочувствительных сополимеров для использования их в медицинских целях является очень перспективным направлением. Этот вывод можно сделать, увидев значительное количество работ, посвященных использованию таких материалов как в роли контейнеров для транспортировки лекарственных веществ, так и в роли функциональных биоматериалов, посредством которых можно создавать покрытия для имплантатов, а также искусственного матрикса для регенерации клеток и тканей. Такие «умные» полимеры позволяют гибко настраивать необходимые в каждом конкретном случае свойства под те условия, в которых они будут максимально эффективно выполнять свой функционал. Это можно осуществлять за счет варьирования состава сополимера, степени сшивки макромолекул, использования различных стабилизирующих и иницирующих систем, а также разных способов синтеза. Таким образом, pH- и термочувствительные полимерные и сополимерные материалы дают в руки исследователей мощный инструмент, способный изменить подходы к лечению многих серьезных заболеваний.

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. Gisser K. R. C., Geselbracht M. J., Cappellari A., Hunsberger L., Ellis A. B., Perepezko J., et al. Nickel-titanium memory metal: A "Smart" material exhibiting a solid-state phase change and superelasticity. *Journal of Chemical Education*. 1994;71(4): 334. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed071p334>
2. Erman B., Flory P.J.. Critical phenomena and transitions in swollen polymer networks and in linear macromolecules. *Macromolecules*. 1986;19(9): 2342–2353. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00163a003>
3. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A. Phase transitions in ionic gels. *Physical Review Letters*. 1980;45(20): 1636–1639. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.1636>
4. *Polymer Gels*. DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. (eds.). Boston, MA: Springer US; 1991.

354 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5892-3>

5. Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E. Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding. *Nature*. 1991;349(6308): 400–401. DOI: <https://doi.org/10.1038/349400a0>

6. Kuhn W., Hargitay B., Katchalsky A., Eisenberg H. Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks. *Nature*. 1950;165(4196): 514–516. DOI: <https://doi.org/10.1038/165514a0>

7. Steinberg I. Z., Oplatka A., Katchalsky A. Mechanochemical engines. *Nature*. 1966;210(5036): 568–571. DOI: <https://doi.org/10.1038/210568a0>

8. Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(2): 237–280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.004>

9. Gonçalves C., Pereira P., Gama M. Self-Assembled hydrogel nanoparticles for drug delivery applications. *Materials*. 2010;3(2): 1420–1460. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma3021420>

10. Pangburn T. O., Petersen M. A., Waybrant B., Adil M. M., Kokkoli E. Peptide- and Aptamer-functionalized nanovectors for targeted delivery of therapeutics. *Journal of Biomechanical Engineering*. 2009;131(7): 074005. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.3160763>

11. Caldorera-Moore M. E., Liechty W. B., Pappas N. A. Responsive theranostic systems: integration of diagnostic imaging agents and responsive controlled release drug delivery carriers. *Accounts of Chemical Research*. 2011;44(10): 1061–1070. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar2001777>

12. Das M., Sanson N., Fava D., Kumacheva E. Microgels loaded with gold nanorods: photothermally triggered volume transitions under physiological conditions†. *Langmuir*. 2007;23(1): 196–201. DOI: <https://doi.org/10.1021/la061596s>

13. Oh J. K., Lee D. I., Park J. M. Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(12): 1261–1282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.08.001>

14. Oh J. K., Drumright R., Siegwart D. J., Matyjaszewski K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Progress in Polymer Science*. 2008;33(4): 448–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002>

15. Talelli M., Hennink W. E. Thermosensitive polymeric micelles for targeted drug delivery. *Nanomedicine*. 2011;6(7): 1245–1255. DOI: <https://doi.org/10.2217/nmm.11.91>

16. Bromberg L., Temchenko M., Hatton T. A. Smart microgel studies. Polyelectrolyte and drug-absorbing properties of microgels from polyether-modified poly(acrylic acid). *Langmuir*. 2003;19(21): 8675–8684. DOI: <https://doi.org/10.1021/la030187i>

17. Vinogradov S. V. Polymeric nanogel formulations of nucleoside analogs. *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2007;4(1): 5–17. DOI: <https://doi.org/10.1517/17425247.4.1.5>
18. Vinogradov S. V. Colloidal microgels in drug delivery applications. *Current Pharmaceutical Design*. 2006;12(36): 4703–4712. DOI: <https://doi.org/10.2174/138161206779026254>
19. Kabanov A. V., Vinogradov S. V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009;48(30): 5418–5429. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200900441>
20. Lee E. S., Gao Z., Bae Y. H. Recent progress in tumor pH targeting nanotechnology. *Journal of Controlled Release*. 2008;132(3): 164–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2008.05.003>
21. Dong H., Mantha V., Matyjaszewski K. Thermally responsive PM(EO)2MA magnetic microgels via activators generated by electron transfer atom transfer radical polymerization in miniemulsion. *Chemistry of Materials*. 2009;21(17): 3965–3972. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm901143e>
22. Nayak S., Lyon L. A. Soft nanotechnology with soft nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44(47): 7686–7708. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200501321>
23. Hennink W. E., van Nostrum C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012;64: 223–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.009>
24. Motornov M., Roiter Y., Tokarev I., Minko S. Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(1-2): 174–211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.004>
25. Saunders B. R., Laajam N., Daly E., Teow S., Hu X., Stepto R. Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009;147-148: 251–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.008>
26. Landfester K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. *chemInform*. 2009;40(33). DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200933279>
27. Seo M., Nie Z., Xu S., Mok M., Lewis P. C., Graham R., et al. Continuous microfluidic reactors for polymer particles. *Langmuir*. 2005;21(25): 11614–11622. DOI: <https://doi.org/10.1021/la050519e>
28. Nie Z., Li W., Seo M., Xu S., Kumacheva E. Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: design, synthesis, and self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(29): 9408–9412. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja060882n>
29. Seiffert S., Thiele J., Abate A. R., Weitz D. A. Smart microgel capsules from macromolecular precursors. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(18): 6606–6609. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja102156h>
30. Rossow T., Heyman J. A., Ehrlicher A. J., Langhoff A., Weitz D. A., Haag R., et al. Controlled synthesis of cell-Laden Microgels by Radical-Free Gelation in Droplet Microfluidics. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(10): 4983–4989. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja300460p>
31. Perry J. L., Herlihy K. P., Napier M. E., DeSimone J. M. PRINT: A novel platform toward shape and size specific nanoparticle theranostics. *Accounts of Chemical Research*. 2011;44(10): 990–998. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar2000315>
32. Caruso F., Sukhorukov G. Coated Colloids: Preparation, characterization, assembly and utilization. In: Decher G., Schlenoff J. B., editors. *Multilayer Thin Films*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2002. p. 331–362.
33. Sauzedde F., Elaïssari A., Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. 2. Encapsulation of adsorbed iron oxide nanoparticles. *Colloid & Polymer Science*. 1999;277(11): 1041–1050. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003960050488>
34. Sauzedde F., Elaïssari A., Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. 1. Adsorption of magnetic iron oxide nanoparticles onto various cationic latexes. *Colloid & Polymer Science*. 1999;277(9): 846–855. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003960050461>
35. Pich A., Richtering W. Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization. In: Pich A., Richtering W. (eds.) *Chemical Design of Responsive Microgels*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York; 2011. p. 1–37. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16379-1>
36. Yamada N., Okano T., Sakai H., Karikusa F., Sawasaki Y., Sakurai Y. Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. 1990;11(11): 571–576. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.1990.030111109>
37. Kushida A., Yamato M., Konno C., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T. Decrease in culture temperature releases monolayer endothelial cell sheets together with deposited fibronectin matrix from temperature-responsive culture surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1999;45(4): 355–362. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(19990615\)45:4<355::aid-jbm10>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19990615)45:4<355::aid-jbm10>3.0.co;2-7)
38. Sekine H., Shimizu T., Dobashi I., Matsuura K., Hagiwara N., Takahashi M., et al. Cardiac cell sheet transplantation improves damaged heart function via superior cell survival in comparison with dissociated cell injection. *Tissue Engineering Part A*. 2011;17(23-24): 2973–2980. DOI: <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2010.0659>
39. Nishida K., Yamato M., Hayashida Y., Watanabe K., Yamamoto K., Adachi E., et al. Corneal

reconstruction with tissue-engineered cell sheets composed of autologous oral mucosal epithelium. *The New England Journal of Medicine*. 2004;351(12): 1187–1196. DOI: <https://doi.org/10.1056/nejmoa040455>

40. Kanzaki M., Yamato M., Yang J., Sekine H., Kohno C., Takagi R., et al. Dynamic sealing of lung air leaks by the transplantation of tissue engineered cell sheets. *Biomaterials*. 2007;28(29): 4294–4302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.06.009>

41. Iwata T., Yamato M., Tsuchioka H., Takagi R., Mukobata S., Washio K., et al. Periodontal regeneration with multi-layered periodontal ligament-derived cell sheets in a canine model. *Biomaterials*. 2009;30(14): 2716–2723. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.032>

42. Sawa Y., Miyagawa S., Sakaguchi T., Fujita T., Matsuyama A., Saito A., et al. Tissue engineered myoblast sheets improved cardiac function sufficiently to discontinue LVAS in a patient with DCM: report of a case. *Surgery Today*. 2012;42(2): 181–184. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00595-011-0106-4>

43. Ohki T., Yamato M., Ota M., Takagi R., Murakami D., Kondo M., et al. Prevention of esophageal stricture after endoscopic submucosal dissection using tissue-engineered cell sheets. *Gastroenterology*. 2012;143(3): 582–588. DOI: <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2012.04.050>

44. Ebihara G., Sato M., Yamato M., Mitani G., Kutsuna T., Nagai T., et al. Cartilage repair in transplanted scaffold-free chondrocyte sheets using a minipig model. *Biomaterials*. 2012;33(15): 3846–3851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.056>

45. Sato M., Yamato M., Hamahashi K., Okano T., Mochida J. Articular cartilage regeneration using cell sheet technology. *The Anatomical Record*. 2014;297(1): 36–43. DOI: <https://doi.org/10.1002/ar.22829>

46. Kuramoto G., Takagi S., Ishitani K., Shimizu T., Okano T., Matsui H. Preventive effect of oral mucosal epithelial cell sheets on intrauterine adhesions. *Human Reproduction*. 2014;30(2): 406–416. DOI: <https://doi.org/10.1093/humrep/deu326>

47. Yamamoto K., Yamato M., Morino T., Sugiyama H., Takagi R., Yaguchi Y., et al. Middle ear mucosal regeneration by tissue-engineered cell sheet transplantation. *NPJ Regenerative Medicine*. 2017;2(1): 6. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41536-017-0010-7>

48. Gan D., Lyon L. A. Synthesis and Protein adsorption resistance of PEG-modified poly(N-isopropylacrylamide) core/shell microgels. *Macromolecules*. 2002;35(26): 9634–9639. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma021186k>

49. Veronese F. M., Mero A. The impact of PEGylation on biological therapies. *BioDrugs*. 2008;22(5): 315–329. DOI: <https://doi.org/10.2165/00063030-200822050-00004>

50. Sahay G., Alakhova D. Y., Kabanov A. V. Endocytosis of nanomedicines. *Journal of Controlled Release*. 2010;145(3): 182–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.01.036>

51. Nolan C. M., Reyes C. D., Debord J. D., García A. J., Lyon L. A. Phase transition behavior, protein adsorption, and cell adhesion resistance of poly(ethylene glycol) cross-linked microgel particles. *Biomacromolecules*. 2005;6(4): 2032–2039. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm0500087>

52. Scott E. A., Nichols M. D., Cordova L. H., George B. J., Jun Y.-S., Elbert D. L. Protein adsorption and cell adhesion on nanoscale bioactive coatings formed from poly(ethylene glycol) and albumin microgels. *Biomaterials*. 2008;29(34): 4481–4493. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.003>

53. South A. B., Whitmire R. E., García A. J., Lyon L. A. Centrifugal deposition of microgels for the rapid assembly of nonfouling thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009;1(12): 2747–2754. DOI: <https://doi.org/10.1021/am9005435>

54. Wang Q., Uzunoglu E., Wu Y., Libera M. Self-assembled poly(ethylene glycol)-co-acrylic acid microgels to inhibit bacterial colonization of synthetic surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(5): 2498–2506. DOI: <https://doi.org/10.1021/am300197m>

55. Wang Q., Libera M. Microgel-modified surfaces enhance short-term osteoblast response. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014;118: 202–209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.04.002>

56. Tsai H.-Y., Vats K., Yates M. Z., Benoit D. S. W. Two-dimensional patterns of poly(N-isopropylacrylamide) microgels to spatially control fibroblast adhesion and temperature-responsive detachment. *Langmuir*. 2013;29(39): 12183–12193. DOI: <https://doi.org/10.1021/la400971g>

57. Lynch I., Miller I., Gallagher W. M., Dawson K. A. Novel method to prepare morphologically rich polymeric surfaces for biomedical applications via phase separation and arrest of microgel particles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(30): 14581–14589. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp061166a>

58. Li Y., Chen P., Wang Y., Yan S., Feng X., Du W., et al. Rapid assembly of heterogeneous 3D cell microenvironments in a microgel array. *Advanced Materials*. 2016;28(18): 3543–3548. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201600247>

59. Bridges A. W., Singh N., Burns K. L., Babensee J. E., Andrew Lyon L., García A. J. Reduced acute inflammatory responses to microgel conformal coatings. *Biomaterials*. 2008;29(35): 4605–4615. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.015>

60. Bridges A. W., Whitmire R. E., Singh N., Templeman K. L., Babensee J. E., Lyon L. A., et al. Chronic inflammatory responses to microgel-based implant coatings. *Journal of Biomedical Materials*

Research Part A. 2010;94A(1): 252–258. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32669>

61. Gutowski S. M., Templeman K. L., South A. B., Gaulding J. C., Shoemaker J. T., LaPlaca M. C., et al. Host response to microgel coatings on neural electrodes implanted in the brain. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2014;102(5): 1486–1499. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34799>

62. da Silva R. M. P., Mano J. F., Reis R. L. Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries. *Trends in Biotechnology*. 2007;25(12): 577–583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.08.014>

63. Schmidt S., Zeiser M., Hellweg T., Duschl C., Fery A., Möhwald H. Adhesion and mechanical properties of PNIPAM microgel films and their potential use as switchable cell culture substrates. *Advanced Functional Materials*. 2010;20(19): 3235–3243. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201000730>

64. Uhlig K., Wegener T., He J., Zeiser M., Bookhold J., Dewald I., et al. Patterned thermoresponsive microgel coatings for noninvasive processing of adherent cells. *Biomacromolecules*. 2016;17(3): 1110–1116. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01728>

Информация об авторах

Кузнецов Вячеслав Алексеевич, д. х. н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5508-6978>.

Куцев Петр Олегович, к. х. н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация; e-mail: peter.kushev@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9715-4756>.

Останкова Ирина Валерьевна, ведущий инженер кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского

центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация; e-mail: sharcky7819@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0314-1402>.

Пульвер Александр Юрьевич, с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация, генеральный директор, заведующий лабораторией ООО «Институт Биологии Старения»; e-mail: pulver.ibs@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6673-1859>.

Пульвер Наталья Александровна, к. м. н., член Воронежской областной Общественной палаты, доцент кафедры системного анализа и управления в медицинских системах Воронежского государственного технического университета, заведующий приемного отделения по оказанию медицинской помощи больным COVID-19 Бюджетного учреждения здравоохранения Воронежской области «Воронежская городская клиническая больница скорой медицинской помощи № 10», Воронеж, Российская Федерация, с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация; e-mail: elektronika10@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4549-54764>.

Павлович Станислав Владиславович, к. м. н., научный секретарь Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация, профессор кафедры акушерства, гинекологии, перинатологии и репродуктологии, Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет), Москва, Российская Федерация; e-mail: st.pavlovich@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1313-7079>.

Полтавцева Римма Алексеевна, к. б. н., с. н. с. лаборатории клинической иммунологии Национального медицинского исследовательского центра акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В. И. Кулакова Минздрава Российской Федерации, Москва, Российская Федерация; e-mail: rimpol@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8625-9205>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 27.08.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.09.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 537.226

Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

©2020 Н. Н. Афонин^{✉,а}, В. А. Логачева^б

^аВоронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

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

Аннотация

Показана возможность использования математической формы теории Даркена, применённой к описанию эффекта Киркендалла в бинарных системах, к описанию реакционной взаимодиффузии в нестехиометрических поликристаллических плёночных оксидных системах с ограниченной растворимостью. Цель работы - моделирование реакционной взаимодиффузии в условиях вакуумного отжига тонкоплёночной системы, состоящей из двух нестехиометрических поликристаллических оксидов титана и кобальта. Нестехиометрический характер системы предполагает наличие в ней подвижных компонентов – свободных межузельных катионов кобальта и титана. Фазаобразование происходит в результате реакционной взаимодиффузии и захвата подвижных компонентов системы на межзёрненных ловушках. Предложенный механизм описывает распределённое по глубине системы образование фаз сложных оксидов.

Использовалась комплексная методика эмпирического исследования, содержащая методы Резерфордского обратного рассеивания, рентгенофазового анализа и моделирования. Значения характеристических параметров процесса определялись путем численного анализа полученных экспериментально концентрационных распределений компонентов в рамках разработанной модели. При вакуумном отжиге тонкоплёночной двухслойной системы нестехиометрических оксидов $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ в диапазоне температур $T = 773-1073$ К определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта $D_{Co} = 5.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1.0 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$ и титана $D_{Ti} = 1.38 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(-0.31 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$.

Показано, что при $T = 1073$ К происходит фазаобразование $CoTiO_3$ ромбоэдрической модификации. Протяжённость области фазаобразования сложных оксидов кобальта и титана увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы.

Модель позволяет прогнозировать концентрационные распределения компонентов по глубине многослойных нестехиометрических систем, в которых возможна реакционная взаимодиффузия.

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

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 430–437. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Reactive interdiffusion of components in a non-stoichiometric two-layer system of polycrystalline titanium and cobalt oxides. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 430–000. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В химии твёрдого тела наиболее развиты в теоретическом отношении представления о химических реакциях образования фаз продуктов реакции (интерметаллидов, оксидов) внутри диффузионной зоны, разделяющей фазы исходных реагирующих веществ [1, 2]. В этом случае общей особенностью механизмов, объясняющих фазообразование, является диффузия атомов к границе раздела двух материалов и реакции, которые имеют место в пограничном слое.

В условиях поликристаллического состояния материалов и ограниченной растворимости компонентов возможен механизм фазообразования не путем послойного роста на межфазной границе раздела (МФГ), а на границах зёрен по всей толщине контактирующих материалов. Подобный подход позволил описать взаимодиффузию и фазообразование в тонкопленочных поликристаллических системах металл-оксид: Fe-TiO₂ и Co-TiO₂ [3–5]. В [6] он был распространён на случай тонкопленочной двухслойной системы нестехиометрических оксидов TiO_{2-x}-Co_{1-y}O.

Механизм распределённого по глубине системы фазообразования был реализован в рамках численных моделей реакционной взаимодиффузии [3–6], использующих математический формализм теории Даркена [7]. Достоинством теории [7] является то, что концентрационные распределения компонентов по глубине бинарной системы определяются как результат решения краевой задачи для двух дифференциальных уравнений диффузии. Они содержат один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов.

Теория [7] впервые была предложена для описания взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью компонентов. В работах [8,9] она была применена к описанию образования и роста пограничных фаз в диффузионной зоне.

Исходным допущением теории [7], а, следовательно, и условием использования её математического формализма, является положение о неизменности мольного объема системы, связанной с изменением её состава в результате химических превращений.

В работе [10] теория [7] была впервые развита на случай объемных реакций образования силицидов металла в процессе взаимодействия пленки силицидообразующего металла Ni с SiC. Результаты моделирования [10] существенно

расходятся с экспериментально определенным распределением компонентов внутри имеющей большую протяженность реакционной зоны. Это обусловлено, на наш взгляд, отсутствием учета изменения мольного объема системы в процессе силицидообразования.

В случае систем Fe-TiO₂, Co-TiO₂ и TiO_{2-x}-Co_{1-y}O [3–6] положение о неизменности мольного объема системы обосновано тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксидов кобальта и титана происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема, а также тем, что в твердофазной реакции участвуют только зернограничные атомы металлов, составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом металла в соответствующем оксиде.

Цель работы – определение значений параметров, характеризующих процесс реакционной взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе оксидов TiO_{2-x}-Co_{1-y}O, на основе численного анализа концентрационных распределений металлов в рамках модели реакционной взаимодиффузии [6].

2. Экспериментальная часть

Двухслойная система нестехиометрических оксидов была получена по методике, описанной в работе [6]. Магнетронное распыление кобальта (установка УВН-75М) осуществляли на подложки монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 (100) при режимах: напряжение разряда 420 В, сила тока 0.5 А, скорость 1.13 нм/с. Толщина пленок Co задавалась временем распыления и составляла ~100 нм. Последующее термическое оксидирование (с целью получения пленки оксида кобальта CoO) осуществляли в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч при $T = 673$ К в течение 30 минут. На слой сформированного оксида кобальта методом магнетронного распыления осаждали металлический титан толщиной ~50 нм при режимах: напряжение разряда 380 В, сила тока 0.3 А, скорость 2.3 нм/с. Вакуумный отжиг проводили при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 2.7 \cdot 10^{-3}$ Па в интервале температур 773–1073 К в течение 30 минут. Концентрационные распределения компонентов по глубине системы определялись методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия – 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований.

Микроструктура и толщина определялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510) LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм. Фазовый состав двухслойной пленочной системы анализировался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

3. Результаты моделирования

В результате вакуумного отжига образуются нестехиометрические оксиды титана и кобальта. В оксиде титана основными дефектами являются междоузельные ионы титана, в CoO при низких давлениях кислорода доминирующей дефект ионы кобальта в междоузлиях [11].

В модели [6] полагается, что в условиях нестехиометрии в каждом из оксидов тонкопленочной двухслойной системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ металл существует в двух состояниях – частью в неподвижном, связанном с кислородом в соответствующий оксид состоянии, и частью в свободном (в виде межузельных катионов металлов Co^{2+} и Ti^{4+}) [11], способных к диффузионной миграции. При отжиге в вакууме системы оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ сложные оксиды титана и кобальта образуются на границах зёрен оксидов в результате взаимодиффузии межузельных катионов одного металла в плёнку оксида другого металла с необратимым захватом на межзёренные ловушки. Реакции захвата катионов ((1) и (2) в [6]) предусматривают замещение одного катиона другим, причём высвободившийся катион переходит в свободное состояние и может участвовать в процессе взаимодиффузии. Полная концентрация каждого из металлов складывается из концентрации свободных межузельных катионов, связанного с кислородом металла в составе ловушек на межзёренных границах его оксида, и концентрации связанного с кислородом металла, захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла.

Метод моделирования как составляющая часть комплексной методики эмпирического исследования позволяет определить значения характеристических параметров процесса путем численного анализа полученных экспериментально концентрационных распределений компонентов в рамках модели. К параметрам

модели реакционной взаимодиффузии в тонкопленочной системе оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ [6], использующей математическую форму теории Даркена [7], относятся:

- индивидуальные коэффициенты диффузии титана D_{Ti} и кобальта D_{Co} ,
- доля свободного металла в каждой из фаз системы: титана r_1 (в TiO_{2-x}) и кобальта r_2 (в Co_{1-y}O), являющаяся количественной мерой нестехиометрии оксидных фаз системы, а также
- константы скоростей реакций ((1) и (2) в [6]) k_1 и k_2 захвата титана и кобальта на зернограничные ловушки в фазах Co_{1-y}O и TiO_{2-x} соответственно.

Уровень нестехиометрии оксидов зависит от способа их получения, температуры и состава среды отжига [11]. В литературных данных наблюдается существенный разброс в значениях нестехиометрии оксидов TiO_2 и CoO в условиях низкого давления кислорода и при высоких температурах отжига от 0.001 до 0.5 ат. % [12].

Для исследуемых оксидов в тонкопленочном состоянии данные по нестехиометрии отсутствуют, поэтому для определенности будем полагать одинаковый уровень нестехиометрии обеих фаз системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$: для титана и кобальта $r = r_1 = r_2 = 0.01$.

На рис. 1 приведен пример расчёта распределений относительных концентраций C титана (1–5) и кобальта (1'–5') по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ при отсутствии химических превращений в зависимости от уровня её нестехиометрии r . Как видно из рис. 1, интенсивность массопереноса в исследуемой системе существенно зависит от значения r , определяющего уровень концентраций подвижных компонентов. Эта зависимость влияет на значения индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта, определяемые путём численного анализа экспериментальных концентрационных распределений в рамках модели [6].

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в рамках модели определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$.

На рис. 2 а–г представлены концентрационные распределения титана и кобальта по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$, полученные методом POP, в сравнении с результатами моделирования полной концентрации металлов и её части, захваченной на ловушки в фазах оксидов титана и кобальта. Распределения последней характеризуют область фазообразования слож-

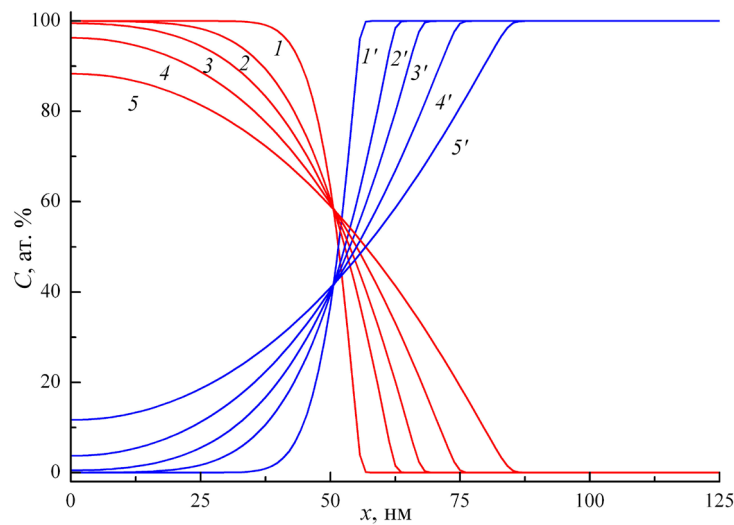


Рис. 1. Распределение по глубине относительных концентраций C титана (1-5) и кобальта (1'-5') в зависимости от уровня нестехиометрии r системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$. Расчёт при $r = r_1 = r_2$, $k_1 = k_2 = 0$, $D_{\text{Co}} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ и времени отжига 30 мин. Доля свободного металла r : 1, 1' - 0.001; 2, 2' - 0.005; 3, 3' - 0.01; 4, 4' - 0.02; 5, 5' - 0.04

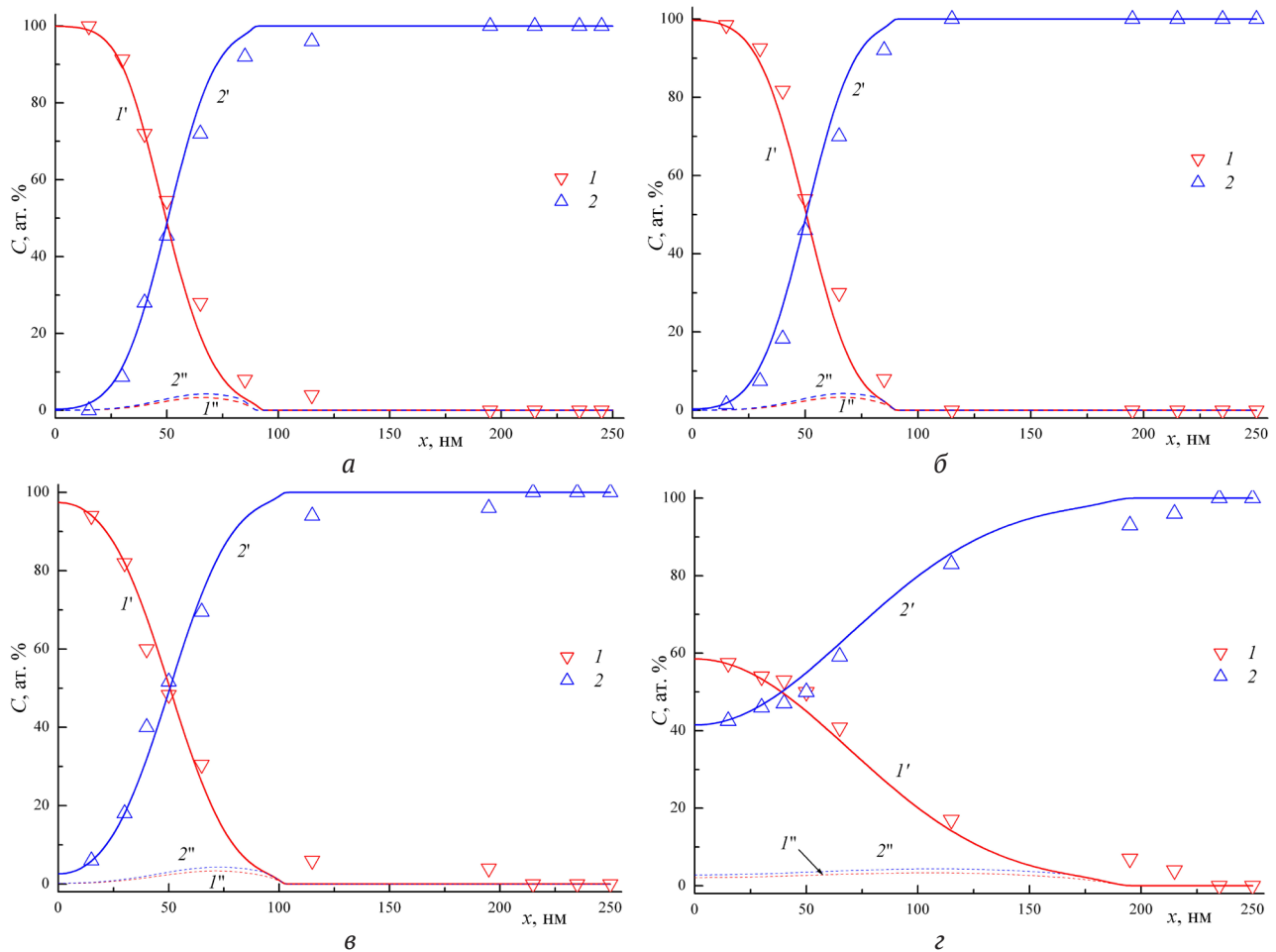
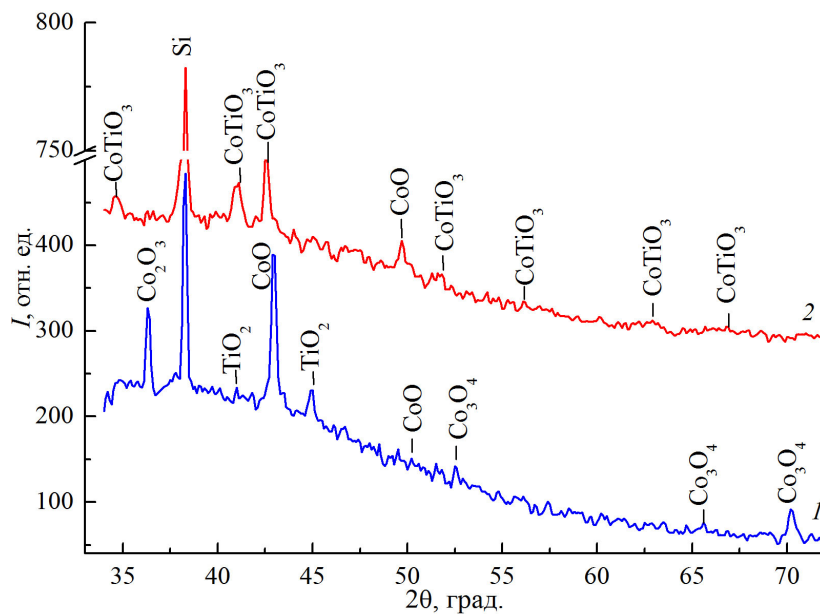


Рис. 2. Распределения по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ относительных суммарных концентраций C (1, 1') и связанных с кислородом металлов (2, 2'): титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта Co_{1-y}O (1') и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида TiO_{2-x} (2'). Время отжига 30 мин, температура: 773 К (а); 873 К (б); 973 К (в); 1073 К (г). Точки – эксперимент (метод РОР), кривые – расчёт при значениях D_{Co} и D_{Ti} из рис. 4 (точки 1, 2)

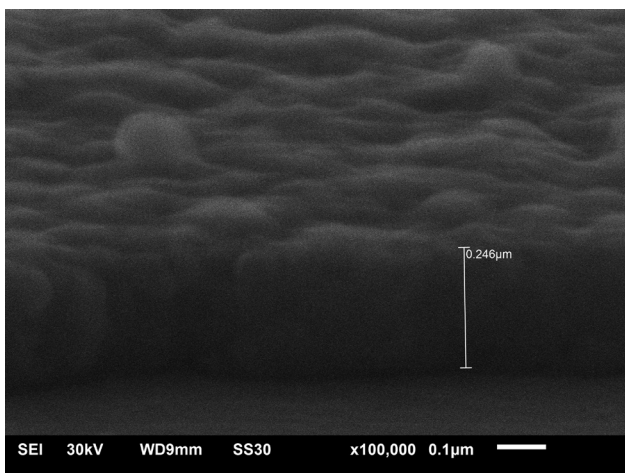
ных оксидов кобальта и титана. Как видно из рис. 2, протяжённость этой области увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы (рис. 2 г). Таким образом, процесс фазообразования происходит не на межфазной границе, а имеет распределенный по глубине характер.

Нам рис. 3 представлена определенная методом РФА эволюция фазового состава исследуемой системы при вакуумном отжиге. После магнетронного распыления металлического титана на слой оксида кобальта (рис. 3 кривая 1) в пленке были обнаружены фазы оксидов кобальта: CoO кубической модификации с параметрами решетки: $a = 4.240 \text{ \AA}$ (пространственная группа

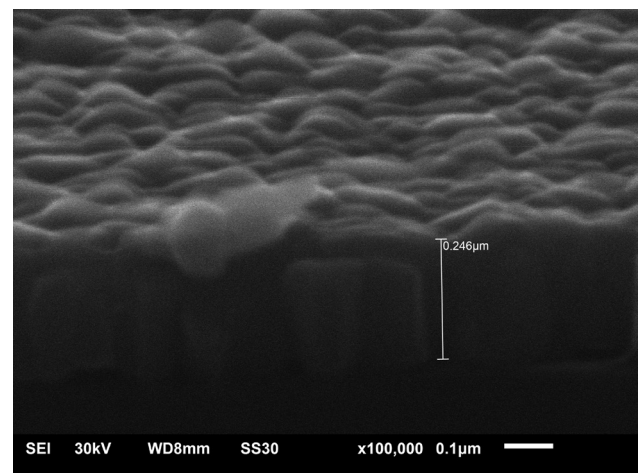
$Fm\bar{3}m$) [JCPDS Cardno. 01-075-0418] и Co_3O_4 гранцентрированной кубической структуры шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметрами решетки: $a = 8.065 \text{ \AA}$. На дифрактограмме присутствуют рефлексы незначительной интенсивности оксида титана TiO_2 в тетрагональной структуре рутила (пространственная группа $P42/mnm$), параметры решетки: $a = b = 4.5890 \text{ \AA}$, $c = 2.9540 \text{ \AA}$ [JCPDS Cardno. 01-073-1765]. На микрофотографии скола пленочной системы видны два слоя: нижний оксидов кобальта толщиной ~ 200 нм и верхний слой оксида титана толщиной ~ 40 нм (рис. 3 а). После вакуумного отжига при $T = 1073 \text{ K}$ (рис. 3, кривая 2) в результате взаимодействия CoO и TiO_2 образуется сложный оксид CoTiO_3 ромбоэдрической модификации



а



б



в

Рис. 3. Дифрактограммы (а) и микрофотографии скола пленочной системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ пленки после магнетронного распыления (б) и вакуумного отжига при $T = 1073 \text{ K}$ (в)

(пространственная группа $R-3(148)$), с параметрами решетки: $a = b = 5.044 \text{ \AA}$, $c = 13.961 \text{ \AA}$ [JCPDS Cardno. 00-001-1040]. На микрофотографии скола пленочной системы наблюдается однородная пленка, толщина которой в процессе отжига осталась неизменной толщиной $\sim 246 \text{ нм}$, рис. 3 б.

Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана приведена на рис. 4 (точки 1 и 2 для кобальта и титана соответственно). В диапазоне температур 773–1073 К они изменяются в пределах $D_{\text{Co}} = 1.75 \cdot 10^{-14} \div 1.04 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ti}} = 1.25 \cdot 10^{-15} \div 4.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. При этих значениях параметров достигнуто хорошее соответствие экспериментальных распределений (точки) расчётным для полных концентраций титана (кривые 1') и кобальта (кривые 2') (рис. 2 а-г) при неизменных $k_1 = 1.10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 1.10^{-25} \text{ см}^3/\text{с}$, $r_1 = r_2 = 0.01$.

Аппроксимация температурных зависимостей на рис. 3 уравнением Аррениуса дает в пленочной системе $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ для индивидуального коэффициента диффузии кобальта:

$$D_{\text{Co}} = 5.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1.0 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с} \quad (1)$$

и титана

$$D_{\text{Ti}} = 1.38 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-0.31 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 4, по значению D_{Co} и D_{Ti} близки к значениям индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта в системе

металл-оксид Co-TiO_2 , полученным численным анализом концентрационных распределений (метод вторично-ионной масс-спектрометрии) в рамках модели глубокой реакционной взаимодействия, реализующей тот же подход [4]. Более высокие значения индивидуального коэффициента диффузии, определённые для кобальта по сравнению с результатами работы [4], объясняются разными методами определения концентрационных распределений, методик формирования и различием в уровне нестехиометрии исследуемых систем Co-TiO_2 и $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$.

4. Выводы

Показана возможность использования математической формы теории Даркена [7] к описанию реакционной взаимодействия в нестехиометрических поликристаллических плёночных оксидных системах с ограниченной растворимостью.

Модель реакционной взаимодействия [6] позволяет хорошо описать экспериментальные концентрационные распределения титана и кобальта по глубине двухслойной пленочной системы нестехиометрических оксидов $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ при вакуумном отжиге в температурном диапазоне 773–1073 К.

Определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии (температурные зависимости (1) и (2)), характеризующих процесс реакционной взаимодействия и фазообразо-

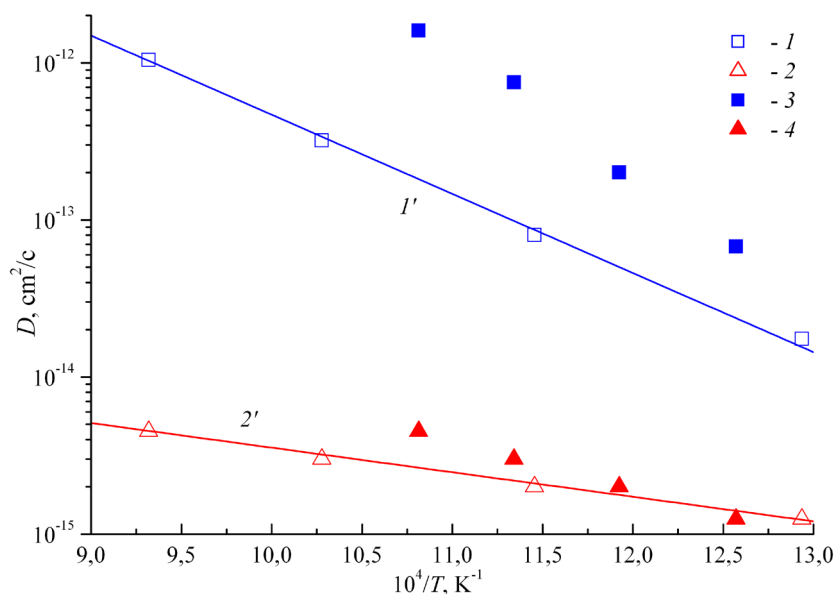


Рис. 4. Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии металлов в пленочных системах $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ и Co-TiO_2 . Точки – результаты численного анализа для кобальта (1, 3) и титана (2, 4); кривые 1', 2' – аппроксимации уравнением Аррениуса для кобальта (1) и титана (2), (3, 4) – результаты работы [4]

вания в тонкоплёночной двухслойной системе оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$.

Протяжённость области фазообразования сложных оксидов кобальта и титана увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы.

Определенные с помощью численного анализа индивидуальные коэффициенты диффузии кобальта и титана в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ и уровень нестехиометрии находятся в хорошем соответствии с литературными данными [13–15]. В [16] при отжиге нанокристаллических плёнок TiO_2 в атмосфере Ag коэффициент зернограницной диффузии составил значение $1.04 \cdot 10^{-13}$ см²/с при $T = 673$ К. Разброс в значениях коэффициента зернограницной диффузии, предполагают, связан со структурными изменениями на границах зерен и образование аморфной зернограницной фазы [17, 18]. Зернограницные комплексы наблюдались в системе WO_3 и TiO_2 , легированного CuO [19, 20]. Эти зернограницные фазы немногочисленны, имеют нанометровую ширину, поэтому не видны в микроскопах с невысоким разрешением. В результате, определенные коэффициенты зернограницной диффузии при разных температурах не соответствовали значениям, определенным для монокристаллов.

Модель позволяет прогнозировать концентрационные распределения компонентов по глубине многослойных нестехиометрических систем, в которых возможна реакционная взаимодиффузия.

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. Чеботин В. Н. *Физическая химия твёрдого тела*. М.: Химия; 1982. 320 с.
2. Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия; 1978. 360 с.
3. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкоплёночной системе Fe– TiO_2 . *ФТП*. 2017;51(10): 1351–1356. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.10.45012.8531>
4. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модификация кобальтом тонких плёнок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге. *ЖТФ*. 2018;88(4): 621–627. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.04.45734.2436>

5. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019;85(9): 35–41. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>

6. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкоплёночной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 358–365. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1157>

7. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AMIE*. 1948;175: 184–190.

8. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*. М.: Наука; 1981. 350 с.

9. Kulkarni N. S., Bruce Warmack R. J., Radhakrishnan B., Hunter J. L., Sohn Y., Coffey K. R., ... Belova I. V. Overview of SIMS-based experimental studies of tracer diffusion in solids and application to Mg self-diffusion. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2014;35(6): 762–778. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>

10. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов. *ФТП*. 2009;43(7): 917–923.

11. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир; 1975. 396 с.

12. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C. C. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(7): 1057–1067. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(02\)00480-8](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(02)00480-8)

13. Iddir H., Ögüt, S., Zapol P., Browning N. D. Diffusion mechanisms of native point defects in rutile TiO_2 : *Ab initio* total-energy calculations. *Physical Review B*. 2007;75(7): DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.073203>

14. Hoshino K., Peterson N. L., Wiley C. L. Diffusion and point defects in TiO_{2-x} . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1985;46(12): 1397–1411. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90079-4)

15. Fiebig J., Divinski S., Rösner H., Estrin Y., Wilde G. Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained α -Ti deformed by equal channel angular pressing. *Journal of Applied Physics*. 2011;110(8): 083514. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3650230>

16. Straumal P. B., Stakhanova S. V., Wilde G., Divinski S. V. ⁴⁴Ti self-diffusion in nanocrystalline thin TiO_2 films produced by a low temperature wet chemical process. *Scripta Materialia*. 2018;149: 31–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.022>

17. Patrick R. Cantwell, Ming Tang, Shen J. Dillon, Jian Luo, Gregory S. Rohrer, Martin P. Harmer. Grain boundary complexions. *Acta Materialia*. 2014;62: 1–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.037>

18. Dillon S. J., Tang M., Carter W. C., Harmer M. P. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Materialia*, 2007;55(18): 6208–6218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.029>

19. Grain boundary complexion transitions in WO_3 - and CuO-doped TiO_2 bicrystals. *Acta Materialia*. 2013;61(5); 1691–1704. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.044>

20. Nie J., Chan J. M., Qin M., Zhou N., Luo J. Liquid-like grain boundary complexion and sub-eutectic activated sintering in CuO-doped TiO_2 . *Acta*

Materialia. 2017;130: 329–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.037>

Информация об авторах

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественнонаучных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; 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>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3114>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 20.11.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.12.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 539.23

Исследование магнитных свойств аморфных многослойных наноструктур $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с помощью экваториального эффекта Керра

© 2020 Е. А. Ганьшина^а, В. В. Гаршин^а, Н. С. Буйлов^б, Н. Н. Зубарь^а, А. В. Ситников^с,
Э. П. Домашевская^{б✉}

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва 119234, Российская Федерация

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

^сВоронежский государственный технический университет,
Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

Магнитные свойства в аморфных многослойных наноструктурах $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с разным содержанием магнитного сплава CoFeB в металлокомпозитных слоях и инверсным расположением неметаллических фаз C и SiO₂ в композитных слоях или в прослойках были исследованы магнитооптическими методами.

С помощью спектральных и полевых зависимостей экваториального эффекта Керра (ЭЭК) установлено, что в образцах обеих магнитных многослойных наноструктур (МНС) магнитооптический отклик и магнитный порядок определяются фазовым составом композитных слоев.

В образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ с послеперколяционным содержанием металлических кластеров в металлокомпозитных слоях максимальные абсолютные значения ЭЭК уменьшаются примерно в 2.5 раза по сравнению с исходным аморфным сплавом Co₄₀Fe₄₀B₂₀, в то время как полевые зависимости ЭЭК в образцах этой МНС обладает чертами, характерными для мягких ферромагнетиков.

В образцах другой МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с доперколяционным содержанием металлических кластеров в оксидной матрице SiO₂ металлокомпозитных слоев спектральные зависимости ЭЭК принципиально отличаются от ЭЭК исходного аморфного сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ как по форме, так и по знаку. Полевые зависимости ЭЭК образцов этой МНС носят линейный характер, характерный для суперпарамагнетиков.

Ключевые слова: аморфные магнитные многослойные наноструктуры, металлокомпозитные слои, немагнитные прослойки, магнитные кластеры CoFeB, экваториальный эффект Керра, спектральные зависимости экваториального эффекта Керра, полевые зависимости экваториального эффекта Керра, мягкие ферромагнетики, суперпарамагнетики.

Источник финансирования: Работа выполнена частично при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Для цитирования: Ганьшина Е. А., Гаршин В. В., Буйлов Н. С., Зубарь Н. Н., Ситников А. В., Домашевская Э. П. Исследование магнитных свойств аморфных многослойных наноструктур $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с помощью экваториального эффекта Керра. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 438–445. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3114>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Gan'shina E. A., Garshin V. V., Builov N. S., Zubar N. N., Sitnikov A. V., Domashevskaya E. P. Investigation of magnetic properties of amorphous multilayer nanostructures $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ and $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ by the transversal Kerr effect. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 438–445. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3114>

1. Введение

В настоящее время одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной физики твердого тела является изучение фундаментальных свойств и практическое применение искусственно создаваемых наносред с масштабам гетерогенности 1–10 нм.

С фундаментальной точки зрения наногранулированные среды оказались интересными объектами с туннельным электронным транспортом, ярко выраженными размерными эффектами и сложными магнитными свойствами, обусловленными однодоменностью ферромагнитных наногранул, изолированных друг от друга диэлектриком [1–5]. Если в качестве одной из фаз использовать переходные металлы (Fe, Co, Ni) или их сплавы, то можно получить магнитные структуры с прекрасными перспективами использования в области ВЧ и СВЧ частот электромагнитного излучения.

Объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований является вопрос о влиянии состава и микроструктуры наноматериалов, образовавшихся в процессе самоорганизации атомов при их получении, на магнитные, магнитооптические и магнитотранспортные свойства наногетероструктур. Несмотря на большое количество работ в этой области, до сих пор отсутствует ясность в понимании процессов, сопровождающих структурную перестройку вещества, т. к. трудно предсказать свойства пленок, в которых значительную роль играют взаимодействия наночастиц между собой, с матрицей и с подложкой, при огромном влиянии размерных и поверхностных эффектов, присущих наночастицам/кластерам, их границам и поверхностям.

В наших предыдущих работах для исследования атомного строения аморфных многослойных наноструктур (МНС) $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с разным числом слоев, разным содержанием металлической, диэлектрической SiO_2 и углеродной компонент и инверсным расположением двух последних в металлокомпозитных слоях или в прослойках мы использовали неразрушающие методы анализа интерфейсов, ближнего порядка и электронной структуры [6–9]. Среди них рентгеновская дифрактометрия XRD, рентгеновская рефлектоме-

трия XRR, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия USXES, рентгеновское поглощение вблизи главного края XANES, и тонкая структура за краем поглощения EXAFS [6–9].

По результатам этих исследований в МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ с прослойками из SiO_2 было обнаружено лучшее сохранение планарности интерфейсных границ между металлокомпозитными слоями и прослойками SiO_2 , чем в МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с прослойками из углерода, и лучшее сохранение целостности магнитных гранул исходного сплава CoFeB со связями Me-C и B-C на межфазных границах внутри металлокомпозитных слоев. В результате в этих МНС не происходит заметного перемешивания металлокомпозитных слоев и прослоек SiO_2 , и интерфейсы сохраняют планарность [6–8].

В другой МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с диоксидом кремния в металлокомпозитных слоях и углеродными прослойками наблюдается иная ситуация. Обнаруженное в ней существенное размытие интерфейсных границ металлокомпозитный слой/углеродная прослойка обусловлено существенным взаимодействием всех компонент сложной наноструктуры с образованием связей Me-O (в первую очередь, Fe-O) и B-O с кислородом матрицы SiO_2 на межфазных границах внутри металлокомпозитных слоев. В результате размеры гранул исходного сплава существенно уменьшаются до кластеров с меньшими координационными числами, и вся МНС является более гомогенной [6–9].

Хорошо известно, что магнитооптические (МО) методы предоставляют уникальную информацию о магнитной и электронной структуре новых сложных наноматериалов, и именно поэтому являются эффективными и информативными [10]. МО свойства нанокompозитов аморфный металл-диэлектрик зависят от фазового состава и структуры металлической и диэлектрической фаз, от объемного содержания магнитной компоненты, а также от формы и размера магнитных гранул [11–14].

В нанокompозитах аморфный металл-диэлектрик с оксидными матрицами наблюдалось усиление МО отклика для концентраций в области перколяции [13, 14].

Для доперколяционных систем ($x < x_{\text{пер}}$) характерно суперпарамагнитное состояние, об-

условленное наличием наноразмерных магнитных включений, размещенных в немагнитной среде [15–19]. При этом обязательным условием существования суперпарамагнетизма является отсутствие взаимодействия между ферромагнитными наногранулами. С увеличением относительного объема ферромагнитной фазы уменьшаются расстояния между гранулами вплоть до их соприкосновения, и в результате обменного взаимодействия между магнитными моментами атомов различных гранул возникает корреляция магнитных моментов структуры в целом. Это определяет ферромагнитную природу гетерогенного объекта.

Вид спектральных зависимостей ЭЭК существенно изменяется при переходе к послойно напыленным нанокомпозитам [20]. Изменение полевых зависимостей ЭЭК образцов, напыленных послойно, имеет такую же тенденцию, как в объемном гранулированном нанокомпозите – с ростом концентрации x осуществляется эволюция кривых намагничивания от суперпарамагнитного вида к ферромагнитному. Порог перколяции в послойно напыленных композитах сдвигается в область меньших концентраций ферромагнитной фазы.

На МО-свойствах наноструктур существенно сказывается не только концентрация металлической фазы, но и толщина слоев композита. Толщина пленок задается скоростью вращения подложки вокруг распыляемых мишеней [20, 21]. Исследования влияния технологии изготовления нанокомпозитов на их МО-свойства показывают, что система с самыми тонкими слоями должна иметь порог перколяции при наименьшем x из всех исследованных систем, что и наблюдалось экспериментально [20].

Сравнение МО-свойств нанокомпозитов в оксидных матрицах и углеродной матрице показало, что вид спектральных и полевых зависимостей ЭЭК зависит от типа матрицы и сильно различается для матриц SiO_2 и С. Это связано с особенностями формирования нанокомпозитов с углеродной матрицей [22].

Целью данной работы является получение информации о магнитных свойствах в аморфных образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с разным содержанием металлической, диэлектрической SiO_2 и/или С компонент и инверсным расположением двух последних в металлокомпозитных слоях или в прослойках путем изучения экваториального эффекта Керра (ЭЭК), а также о влиянии структурных особенностей МНС на эти свойства.

2. Методика эксперимента

МНС с разным составом металлокомпозитных слоев и разными прослойками $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ были получены методом ионно-лучевого распыления (с градиентом по толщине слой/прослойка) на ситалловую подложку из двух разных мишеней, одна из которых состояла из пластины металлического аморфного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ со вставками из углерода или кварца, расположенными на разных расстояниях друг от друга. Для создания градиента толщины металл-композитных слоев и неметаллических прослоек между мишенью и подложками устанавливался V-образный экран. Напыление проводилось в атмосфере Ar при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ торр [17–20].

Для исследования магнитооптических свойств МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ был использован экваториальный эффект Керра, который заключается в изменении интенсивности линейно поляризованного света, отраженного образцом, намагниченным перпендикулярно плоскости падения света [22–24]. Отношение (δ) разности интенсивностей света, отраженного образцом в присутствии магнитного поля (I) и в отсутствие магнитного поля (I_0), к интенсивности света I_0 определяет величину и знак ЭЭК:

$$\delta = (I - I_0) / I_0 = \Delta I / I_0. \quad (1)$$

Спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра были измерены при помощи автоматизированного МО-спектрометра в диапазоне энергий квантов падающего света E от 0.5 до 4 эВ. Амплитуда приложенного переменного магнитного поля достигала 3 кЭ. Для регистрации сигнала был применен динамический метод, позволяющий измерять относительное изменение интенсивности света вплоть до 10^{-5} . Ошибка измерений при этом не превышала 5 %. Измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены толщины (в нанометрах) бислоев, равные сумме толщин металлокомпозитных слоев и прослоек, номинальные (рассчитанные из геометрии и скорости напыления) и экспериментальные (по данным рефлектометрии [7, 8]) для образцов МНС, полученных ионно-лучевым распылением, в которых исследовались магнитооптические свойства. Исследуемые образцы имели номера в соответствии с увеличением толщин бислоев и общих толщин:

Таблица 1. Номинальные и экспериментальные толщины бислоев (металлокомпозитный слой + прослойка) образцов МНС двух типов (нм)

Номера образцов	[(CoFeB) ₆₀ C ₄₀ /SiO ₂] ₂₀₀			[(CoFeB) ₃₄ (SiO ₂) ₆₆ /C] ₄₆		
	1	2	3	23	33	43
Металлокомпозитный слой	3.3	4.0	4.6	5.9	6.4	6.5
Прослойка	1.7	2.0	2.4	1.2	1.4	1.6
Номинальная толщина бислоя	5.0	6.0	7.0	7.1	7.8	8.1
Толщина бислоя по данным рефлектометрии [7, 8]	5.44	6.44	6.57	7.35	8.15	8.43

1, 2, 3 для МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и 23, 33, 43 для МНС [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆.

На рис. 1 приведены полученные зависимости экваториального эффекта Керра ЭЭК от энергии световых квантов для образцов двух МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с близкими средними значениями толщин бислоев около 6–8 нм, но разными числами бислоев 200 и 46 и, следовательно, разными общими толщинами МНС.

Представленные на рис. 1 спектральные зависимости двух МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ показывают, что ЭЭК в них принципиально отличается по знаку. При этом максимальные абсолютные значения ЭЭК в образцах обеих МНС примерно в 2.5 раза меньше, чем в пленке исходного аморфного сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀, которому соответствует верхняя кривая рис. 1. Следует отметить, что общий вид и знаки спектральных зависимостей ЭЭК в обеих МНС соответствуют спектральным кривым ЭЭК от пленочных композитов тех же составов (CoFeB)_x(SiO₂)_{1-x} и (CoFeB)_xC_{1-x} [23], полученных на той же установке, что и исследуемые МНС.

Как было изложено выше, с использованием неразрушающих рентгеновских методов анализа XRR, USXES, XANES и EXAFS было обнаружено [6–9], что в МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ с большим содержанием магнитного сплава (после порога перколяции) и углеродом в металлокомпозитных слоях, но с оксидными прослойками, сохраняются не только интерфейсы, но и кластеры исходного аморфного сплава CoFeB (с пограничными связями Me-C и B-C), что коррелирует с данными спектральных зависимостей ЭЭК и объясняет подобие форм и положительных значений спектров МНС и исходного сплава. Однако влияние диэлектрических прослоек SiO₂ и углеродной матрицы, окружающей металлические кластеры, приводит к уменьшению относительного содержания металлической фазы в общем объеме структуры МНС, и, соответственно, к уменьшению модуля ЭЭК почти в 2.5 раза (рис. 1).

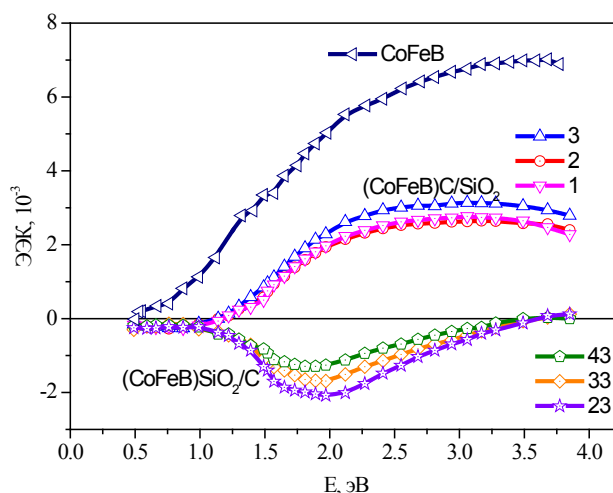


Рис. 1. Спектральные зависимости ЭЭК в аморфных образцах с разными толщинами для МНС [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ – 1, 2 и 3; для МНС [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ – 23, 33 и 43 и в пленке аморфного сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (верхняя кривая)

С помощью тех же методов в МНС [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ со значительно меньшим содержанием магнитного сплава $x = 34$ ат. % (до порога перколяции) и оксидной матрицей в композитных слоях было обнаружено [7–9] существенное размытие планарности интерфейсов с образованием оксидов 3d-металлов, в большей степени оксидов железа. Все это приводит к большему перемешиванию атомов металл-композитных слоев и прослоек, уменьшению размеров металлических кластеров и большей гомогенности всей МНС по сравнению с предыдущей. Этими обстоятельствами можно объяснить отрицательный знак спектральных зависимостей ЭЭК в МНС [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ на рис. 1.

Кроме того, следует учитывать, что такой же отрицательный знак спектральных зависимостей ЭЭК мы наблюдали и во всех тонкопленочных образцах композитов переменного состава (CoFeB)_x(SiO₂)_{1-x}, включающих и исследуемый нами состав (CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆ [23].

Тот факт, что МНС и композиты, составляющие композитные слои МНС, имеют подобные по общему виду спектральные зависимости, позволяет сделать вывод, что в обеих МНС МО-отклик и магнитный порядок определяются фазовым составом и электронным строением композитных слоев.

Поскольку величина ЭК пропорциональна намагниченности образца, то на основе анализа зависимости ЭК от величины приложенного магнитного поля можно судить о том, какой магнитный порядок реализуется в образце.

На рис. 2 представлены полевые зависимости ЭК от величины напряженности приложенного магнитного поля для образцов МНС двух типов с различными толщинами бислоев, металлокомпозитных слоев и прослоек, приведенными в табл. 1.

Сравнение результатов для образцов МНС двух типов на рис. 2 показывает, что вид полевых зависимостей ЭК в образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ обладает чертами, характерными для ферромагнетиков. Резкое возрастание намагниченности всех исследуемых образцов (1, 2, 3) до намагниченности насыщения свидетельствует о том, что образцы данной МНС являются магнитомягкими материалами с коэрцитивной силой, не превышающей нескольких эрстэд. Для образцов (1, 2, 3) наблюдается небольшое различие в величине эффекта. Эти различия соотносятся с толщиной образцов закономерным образом, эффект растет с увеличением толщины композитного слоя, т. е. с ростом объема ферромагнитной фазы.

В образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с SiO_2 в металлокомпозитных слоях и нарушенными интерфейсами [7–9] на рис. 2 отчетливо видно, что зависимость ЭК от величины поля носит линейный характер, свойственный материалам с суперпарамагнитным характером намагниченности. Такой магнитный порядок является характерным для наноструктур в доперколяционном состоянии с низким содержанием ферромагнитной фазы и малыми размерами магнитных частиц [11–13], каковыми и являются образцы данной МНС, содержащие в композитных слоях наряду с металлическими кластерами малых размеров металлооксидные и окси-боридные кластеры переходных металлов. Уменьшение угла наклона линейных зависимостей ЭК(H) (рис. 2а) с увеличением толщины образцов 23, 33, 43 МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ связано, вероятнее всего, с изменением морфологии (формы и размеров) и плотности магнитных гранул в общей структуре МНС.

Для этих МНС мы наблюдаем, что с увеличением толщины композитного слоя модуль величины ЭК уменьшается, и наибольший отрицательный эффект ЭК наблюдается для МНС с наименьшей толщиной композитного слоя (кривая 23 на рис. 1). Толщина металлокомпозитных слоев влияет на размер и форму ферромагнитных гранул, что, в свою очередь, влияет на МО-свойства.

Как показано в работе [20] размер гранул в послойно напыленных образцах меньше, чем характерный размер в объемном композите, и вероятность контактов гранул между собой больше

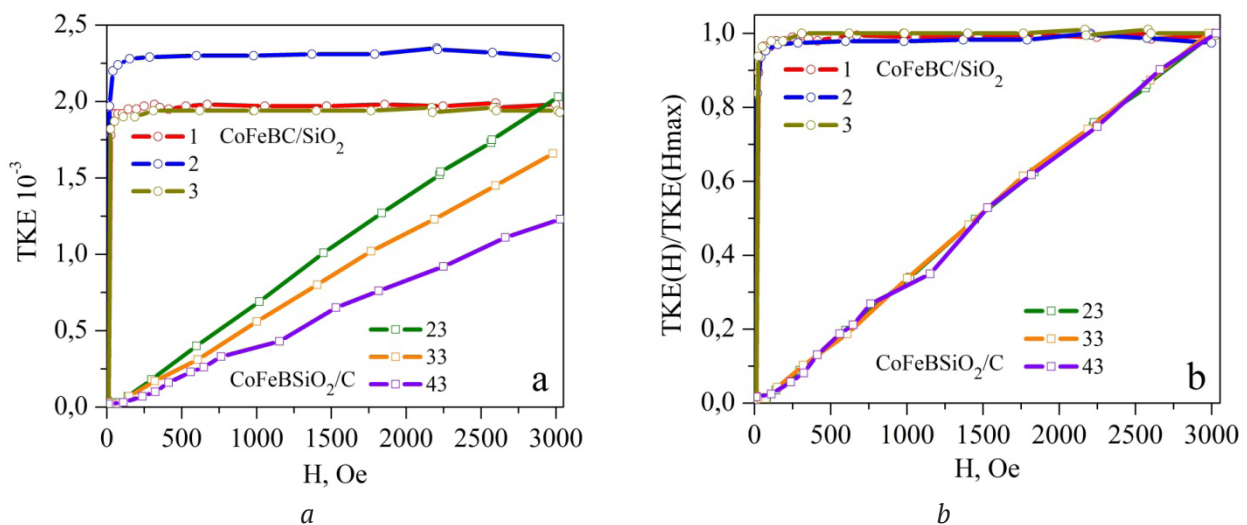


Рис. 2. Полевые зависимости ЭК(H) от напряженности магнитного поля для аморфных МНС с разными толщинами образцов: $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ – 1, 2, 3 и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ – 23, 33, 43: экспериментальные (а) и нормированные на величину эффекта при максимальном поле ЭК(H)/ЭК(H_{макс}) (б)

при меньших размерах самих гранул. Т. е., для системы с более тонкими слоями порог перколяции сдвигается в область меньших концентраций x , что должно приводить к росту ЭЭК в области отрицательного максимума, что и наблюдается в нашем эксперименте для МНС с матрицей SiO_2 в композитных слоях.

Нормированные на величину эффекта в максимальном поле зависимости ЭЭК(H)/ЭЭК($H_{\text{макс}}$) на рис. 2b показывают полное совпадение кривых для образцов с разными толщинами в каждой из двух МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$. Этот факт свидетельствует о том, что небольшое изменение толщин металлокомпозитных слоев, прослоек и общих толщин МНС не влияет на магнитный порядок, реализуемый в структурах, ферромагнитный в образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и суперпарамагнитный в образцах МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$.

4. Заключение

Проведены сравнительные исследования магнитооптических эффектов в двух МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ и $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с разным содержанием металлических гранул/кластеров в металл-композитных слоях и инверсным расположением неметаллических фаз С и SiO_2 в металлокомпозитных слоях или прослойках.

Установлено, что в обеих МНС магнитооптический отклик и магнитный порядок определяются фазовым составом композитных слоев. Общий вид спектральных кривых ЭЭК, полученных от МНС, соответствует зависимостям, полученным для пленочных композитов, напыленных на аналогичную ситалловую подложку и имеющих идентичный состав с композитными металлосодержащими слоями многослойной структуры.

Различие в поведении магнитооптических свойств двух МНС с разным соотношением фаз: магнитной металлической CoFeB , диэлектрической SiO_{2-x} и углеродной, и инверсным расположением неметаллических фаз в металлокомпозитных слоях или прослойках хорошо коррелирует с данными исследований ближнего порядка в аморфных МНС.

Спектральные зависимости ЭЭК трех исследуемых образцов МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ с разными толщинами бислоев и послеперколяционным содержанием металлических кластеров при $x = 60$ ат. % подобны спектральной зависимости ЭЭК исходного аморфного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ как по форме так и по знаку, при энергии световых квантов выше 1.3 эВ. Этот факт коррелирует с ре-

зультатами структурных исследований данной МНС, в которых было подтверждено сохранение интерфейсов и магнитных кластеров CoFeB [6–9]. Относительная доля металлической фазы в общем объеме данной МНС меньше, чем в исходном сплаве, в связи с чем максимальные абсолютные значения ЭЭК уменьшаются примерно в 2.5 раза по сравнению с аморфным сплавом CoFeB . При этом вид полевых зависимостей ЭЭК МНС $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ обладает чертами, характерными для мягких ферромагнетиков.

В другой МНС $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ с доперколяционным содержанием металлических кластеров при $x = 34$ ат. % в оксидной матрице SiO_{2-x} спектральные зависимости ЭЭК имеют принципиально другой вид, отличаясь от спектральной зависимости ЭЭК исходного аморфного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ как по форме, так и по знаку.

Это происходит потому, что преобладающие взаимодействия металлических кластеров с диэлектрической матрицей SiO_{2-x} существенно уменьшает их размер и координационные числа, и, в конечном счете, определяют характер и знак спектральных зависимостей ЭЭК. Полевые зависимости ЭЭК образцов этой МНС носят линейный характер, свойственный для суперпарамагнетиков, что связано прежде всего, со значительно меньшим относительным содержанием кластеров CoFeB с металл-боро-оксидными оболочками, погруженных в диэлектрический слой SiO_{2-x} металлокомпозитных слоев. В результате обменное взаимодействие между атомами металлических кластеров оказывается невозможным, и сложная гетерофазная система оказывается в суперпарамагнитном состоянии.

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. Neugebauer C. A. Resistivity of cermet films containing oxides of silicon. *Thin Solid Films*. 1970;6(6): 443–447. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(70\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(70)90005-2)
2. Gittleman J. L., Goldstain Y., Bozowski S. Magnetic properties of granular nickel films. *Physical Review B*. 1972;5(9): 3609–3621. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.5.3609>
3. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Advances in Physics*. 1975;24(3): 407–461. DOI: <https://doi.org/10.1080/00018737500101431>

4. Helman J. S., Abeles B. Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films. *Physical Review Letters*. 1976;37(21): 1429–1433. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.37.1429>
5. Sheng P., Abeles B., Arie Y. Hopping conductivity in granular Metals. *Physical Review Letters*, 1973;31(1): 44–47. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.31.44>
6. Domashevskaya E. P., Builov N. S., Terekhov V. A., Barkov K. A., Sitnikov V. G. Electronic structure and phase composition of dielectric interlayers in multilayer amorphous nanostructure [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀. *Physics of the Solid State*. 2017;59(1): 168–173. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783417010061>
7. Domashevskaya E. P., Builov N. S., Terekhov V. A., Barkov K. I., Sitnikov V. G., Kalinin Y. E. Electronic structure and phase composition of silicon oxide in the metal-containing composite layers of a [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ multilayer amorphous nanostructure with carbon interlayers. *Inorganic Materials*. 2017;53(9): 930–936. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168517090060>
8. Домашевская Э. П., Буйлов Н. С., Лукин А. Н., Ситников А. В. Исследования межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах [(CoFeB)₆₀C₄₀/SiO₂]₂₀₀ и [(CoFeB)₃₄(SiO₂)₆₆/C]₄₆ с композитными металлсодержащими слоями методом ИК-спектроскопии. *Неорганические Материалы*. 2018;54(2): 153–159. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0002337x18020069>
9. Domashevskaya E. P., Builov N. S., Ivkov S. A., Guda A. A., Trigub A. L., Chukavin A. I. XPS and XAS investigations of multilayer nanostructures based on the amorphous CoFeB alloy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2020;243: 146979–146989. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2020.146979>
10. Вонсовский С. В. *Магнетизм*. М.: Наука; 1971. 1032 с.
11. Gan'shina E., Granovsky A., Gushin V., Kuzmichev M., Podrugin P., Kravetz A., Shipil E. Optical and magneto-optical spectra of magnetic granular alloys. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1997;241(1-2): 45–51. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0378-4371\(97\)00057-5](https://doi.org/10.1016/s0378-4371(97)00057-5)
12. Gan'shina E. A., Kim C. G., Kim C. O., Kochneva M. Yu., Perov N. S., Sheverdyeva P. M. Magneto-static and magneto-optical properties of Co-based amorphous ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002;239(1-3): 484–486. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(01\)00665-5](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00665-5)
13. Ганьшина Е. А., Вашук М. В., Виноградов А. Н. и др. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл-диэлектрик. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2004;125(5): 1172–1183.
14. Shalygina E. E., Kharlamova A. M., Kurlyandskaya G. V., Svalov A. V. Exchange interaction in Co/Bi/Co thin-film systems with Bi interlayer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;440: 136–139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.144>
15. Gan'shina E., Garshin V., Perova N., Zykov G., Aleshnikov A., Kalinin Yu., Sitnikov A. Magneto-optical properties of nanocomposites ferromagnetic-carbon. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;470:135–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.038>
16. Buravtsova V. E., Ganshina E. A., Kirov S. A., et al. Magneto-optical properties of layer-by-layer deposited ferromagnet – dielectric nanocomposites. *Materials Sciences and Applications*. 2013;4(4): 16–23. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.44A003>
17. Stogney O. V., Kalinin Yu. E., Zolotukhin I. V., Sitnikov A. V., Wagner V., Ahlers F. J. Low temperature behaviour of the giant magnetoresistivity in CoFeB – SiO_n granular composites. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003;15(24): 4267–4772. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/24/320>
18. Стогней О. В., Ситников А. В., Анизотропия аморфных наногранулированных композитов CoNbTa–SiO_n и CoFeB–SiO_n. *ФТТ*. 2010;52(12): 2356–2364. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2061>
19. Дунец О. В., Калинин Ю. Е., Каширин М. А., Ситников А. В. Электрические и магнитные свойства мультислойных структур на основе композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_{33.9}(SiO₂)_{66.1}. *ЖТФ*. 2013;83(9): 114–120. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/11010>
20. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О. В. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний; 2012. 352 с.
21. Mørup S., Tronc E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Physical Review Letters*. 1994;72(20): 3278–3285. DOI: doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3278
22. Coey J. M. D., Khalafalla D. Superparamagnetic γ-Fe₂O₃. *Physica Status Solidi (a)* 1972;11(1): 229–241. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210110125>
23. Brown W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*. 1963;130(5): 1677–1685. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrev.130.1677>

Информация об авторах

Ганьшина Елена Александровна, д. ф.-м. н., профессор, в. н. с. кафедры магнетизма физического факультета МГУ, Москва, Российская Федерация; e-mail: eagan@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6709-158X>.

Гаршин Владимир Валентинович, аспирант кафедры магнетизма физического факультета МГУ,

Москва, Российская Федерация; e-mail: irving.lambert@mail.ru.

Буйлов Никита Сергеевич, соискатель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nik-bujlov@yandex.ru.

Зубарь Николай Николаевич, магистр, кафедра магнетизма, физический факультет, МГУ, Москва, Российская Федерация; e-mail: zubar.nn16@physics.msu.ru.

Ситников Александр Викторович, д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sitnikov04@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9438-9234>.

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, гл. н. с. кафедры 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>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 20.08.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 07.10.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 536.46, 549.73, 537.86, 537.9, 537.622, 537.226.1

Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита

©2020 А. И. Горячко✉, С. Н. Иванин, В. Ю. Бузько

Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 14, Краснодар 350040, Российская Федерация

Аннотация

В данной работе был синтезирован кобальт-цинковый феррит ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) глицин-нитратным методом с последующим отжигом в высокотемпературной печи при температуре 1300 °С. С помощью методов энергодисперсионного и рентгенофазового анализа, а также растровой электронной микроскопии определены качественный состав и его микроструктурные характеристики.

Из анализа микрофотографий обнаружено, что полученный после термического отжига микропорошок кобальт-цинкового феррита обладает средним размером частиц 1.7 ± 1 мкм. Анализ рентгенограммы показал, что отожжённый микропорошок кобальт-цинкового феррита имеет кубическую кристаллическую структуру с параметром решетки $a = 8.415$ Å. Используя уравнения Шеррера и Вильямсона-Холла рассчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния, соизмеримые с размером кристаллитов: по Шерреру $D = 28.26$ нм и по Вильямсону-Холлу $D = 33.59$ нм и значение микронапряжений $\epsilon = 5.62 \times 10^{-4}$ в структуре феррита.

С помощью векторного анализатора цепей определены электромагнитные свойства композитного материала на основе синтезированного кобальт-цинкового феррита. Методом Николсона-Росса-Вейра определены частотные зависимости значений магнитной и диэлектрической проницаемостей из измеренных S-параметров композитного материала (50 % ферритового наполнителя по массе и 50 % парафина) в диапазоне 0.015–7 ГГц. При анализе графиков зависимости магнитной проницаемости от частоты электромагнитного излучения была обнаружена резонансная частота $f_r \approx 2.3$ ГГц. Обнаруженный магнитный резонанс области УВЧ диапазона позволяет считать полученный материал перспективным для использования в качестве эффективных поглотителей электромагнитного излучения в диапазоне 2–2.5 ГГц.

Ключевые слова: глицин-нитратный синтез, кобальт-цинковый феррит, ферритмагнетик, микроструктура, композитные материалы, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость.

Для цитирования: Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю. Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 446–452. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

For citation: Goryachko A.I., Ivanin S.N., Buz'ko V. Yu. Synthesis, microstructural and electromagnetic characteristics of cobalt-zinc ferrite. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 446–452. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

✉ Горячко Александр Иванович, e-mail: Alexandr_g_i@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

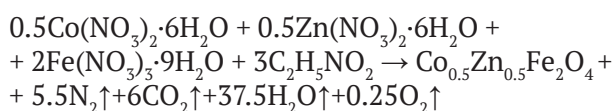
Разработка методов получения порошковых металл-оксидных магнитных материалов является актуальной задачей в настоящее время. Подобными материалами выступают ферриты, являющихся твердыми растворами на основе оксида железа (III) [1–3]. Как известно в промышленности довольно часто используются ферритовые шпинели на основе цинка. В качестве основных являются марганец-цинковые и никель-цинковые ферриты с кубической кристаллической решеткой. Однако недостатком данных ферритов является довольно низкая резонансная частота. Замещение марганца или никеля на кобальт позволяет значительно изменить магнитные свойства, а именно сместить резонанс в более высокие частоты и, следовательно, увеличить предел Сноека [4].

В настоящее время существуют различные методы получения как нано- так и микроразмерных порошков ферритов по керамической технологии и из растворов солей [5–7]. Метод получения в значительной степени влияет на форму и размер частиц, что в совокупности определяет микроструктурные и электромагнитные свойства материала [8–10]. Так, например, одним из самых распространенных методов получения ферритового порошка является керамический синтез [11–14]. Однако недостатком данного метода является длительный высокотемпературный отжиг, что приводит к неоднородности частиц, проявлению анизотропии и к слабой воспроизводимости электромагнитных свойств, поэтому перспективными методами получения ферритовых материалов выступают химические синтезы. При получении феррита с помощью химического синтеза можно снизить энергозатраты и значительно повысить однородность частиц [15]. К основным химическим методам получения ферритов из солей нитратов металлов относятся: нитрат-мочевинный [16, 17], нитрат-цитратный [18, 19], а также использованный в данной работе глицин-нитратный метод [20–22] и др. Преимущество глицин-нитратного метода в том, что необходимая температура смеси при которой проходит пирохимическая реакция, составляет примерно 150 °С, что значительно ниже, чем у нитрат-мочевинного и нитрат-цитратного синтезов.

Целью данной работы был синтез кобальт-цинкового феррита глицин-нитратным методом, высокотемпературный отжиг при температуре 1300 °С и исследование его микроструктурных и электромагнитных характеристик.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита были использованы реактивы: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., РФ), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., РФ), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., РФ), аминокислота (C₂H₅NO₂, х.ч., РФ). Используемые нитраты металлов и аминокислота были взяты в необходимых стехиометрических количествах и предварительно растворены в бидистиллированной воде. Затем полученную смесь постепенно нагревали в течение 1 часа до температуры 150 °С при постоянном перемешивании. Через определенное время, после испарения излишнего объема бидистиллированной воды, раствор представлял из себя вязкий гелеобразный продукт. При дальнейшем нагревании полученный вязкий гель самовоспламенялся с последующим горением в течение 5–6 секунд. В процессе термолиза образовывалось высокопористое слабомагнитное пенообразное вещество светло-коричневого цвета. Уравнение протекающей пирохимической реакции можно представить следующим образом:



После завершения реакции и последующего остывания образец феррита был измельчен в керамической ступке в течение 30 минут. Затем, для удаления остаточных примесей, полученный синтезированный порошок прокалывали в высокотемпературной печи «Nabertherm Top 16/R + V400» при температуре 1300 °С в течение 1 часа. После остывания прокаленный порошок феррита дополнительно измельчали в керамической ступке в течение 10 минут до получения однородного микропорошка.

Фотографии микроструктуры исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита были получены на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM-7500F», а энергодисперсионный анализ выполнен с использованием приставки «INCA X-Sight».

Рентгенофазовый анализ образца кобальт-цинкового феррита проводился с использованием порошкового дифрактометра «Shimadzu XRD-7000». Образец был исследован при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 3° до 70° с шагом сканирования 0.02°.

Для исследования электромагнитных свойств кобальт-цинкового феррита был изготовлен композитный материал на основе парафина с концентрацией ферритового наполнителя 50 % по массе. Образец был изготовлен в форме то-

роида толщиной 4 мм, с внешним 7 мм и внутренним 3.05 мм диаметрами. Электромагнитные характеристики (магнитная и диэлектрическая проницаемости) были рассчитаны из экспериментально измеренных S-параметров с использованием векторного анализатора цепей «Deerace KC901V» в диапазоне 0.015–7 ГГц.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр энергодисперсионного анализа (ЭДА) с выбранной зоной анализа для исследуемого микропорошка $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита, отожженного при температуре 1300 °С в течение 1 часа. Полученные результаты ЭДА анализа показывают наличие основных элементов: Co (12.68 %), Zn (12.24 %), Fe (45.21 %) и O (29.86 %) в составе исследуемого микропорошка.

На рис. 2а, представлена фотография микропорошка отожженного $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Исходя из анализа полученной фотографии, можно отме-

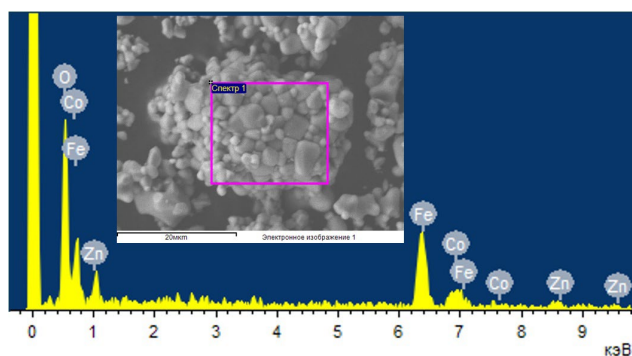


Рис. 1. Спектр энергодисперсионного анализа с выбранной зоной для исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита, отожженного при температуре 1300 °С

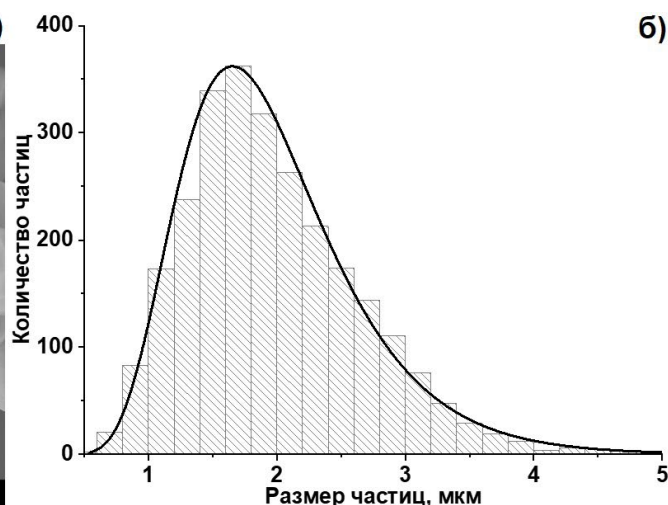
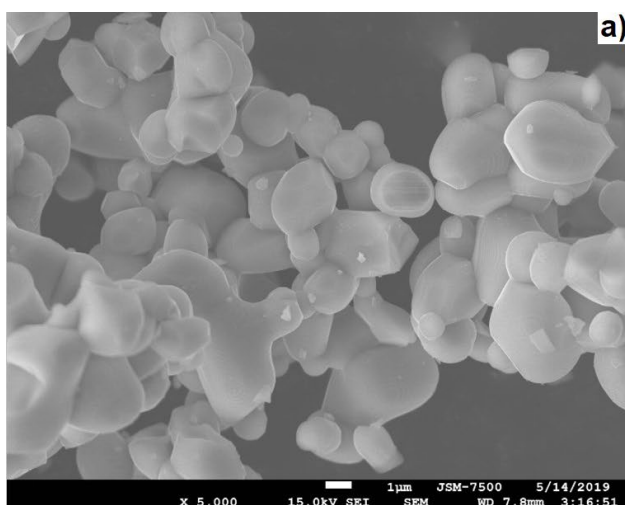


Рис. 2. Микрофотография исследуемого порошка при увеличении $\times 5000$ (а) и гистограмма распределения частиц по размеру (б) для $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после отжига в течение 1 часа при температуре 1300 °С

тить, что после термического отжига при температуре 1300 °С исследуемый образец представлял из себя микрочастицы сферической формы. При детальном рассмотрении микроструктуры порошка можно наблюдать как отдельные, так и сплавленные частицы феррита. На основании анализа микрофотографий исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ была рассчитана гистограмма распределения частиц по размеру в зависимости от их количества (рис. 4б). Гистограмма распределения частиц по размеру была получена на основании анализа 2700 частиц с помощью программы “ImageJ”. Для каждой отдельной частицы определяли эквивалентный диаметр по результатам измерений ее длины и ширины по методике из работы [23]. На основании полученных данных из гистограммы отожженного $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита можно наблюдать относительно узкое распределение частиц по размеру. Рассчитанный средний размер частиц синтезированного кобальт-цинкового феррита составляет 1.7 ± 1 мкм, что свидетельствует о высокой степени однородности частиц в исследованном образце.

На рис. 3 представлена рентгенограмма для исследуемого микропорошка $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита, а обработанные данные рентгенограммы представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных показывает, что характерные пики на рентгенограмме соответствуют чистой кубической шпинельной фазе [24]. Используя уравнение (1), определено, что отожжённый микропорошок феррита имеет кубическую структуру с параметром кристаллической решетки $a = 8.415$ Å. Рассчитанный параметр кристаллической решетки для исследуемо-

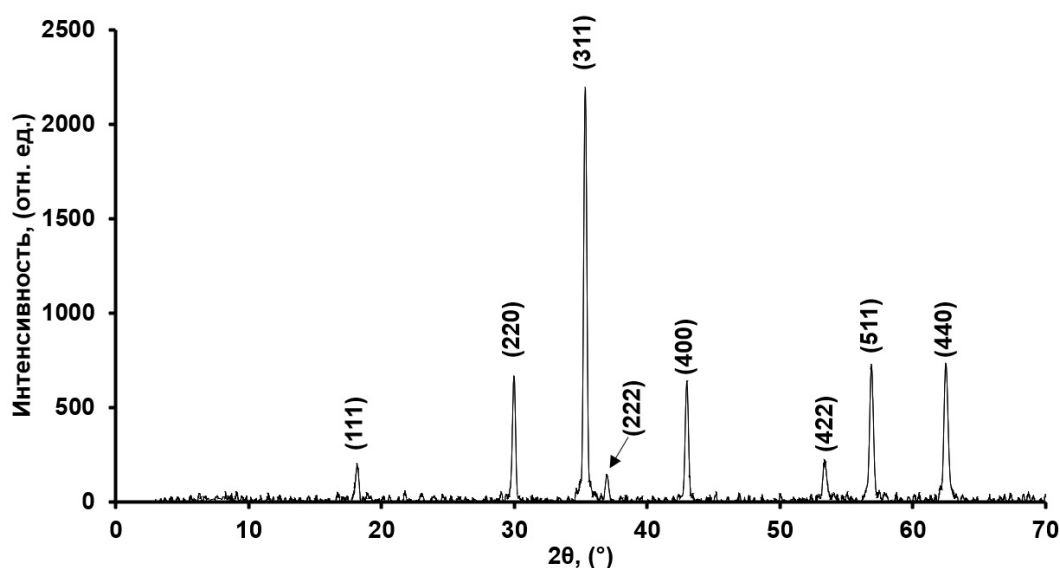


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемого микропорошка $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после отжига в течение 1 часа при температуре 1300°C

Таблица 1. Данные рентгенограммы для исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита

№ пика	угол, 2θ	Интенсивность, [%]	d-spacing, [Å]	FWHM, рад
1	18.18	9.6	4.876	0.00489
2	29.98	29.6	2.978	0.00471
3	35.36	100	2.536	0.00488
4	36.96	7.6	2.430	0.00488
5	43.00	20.3	2.102	0.00506
6	53.34	8.1	1.716	0.00617
7	56.90	26	1.617	0.00610
8	62.48	34.3	1.485	0.00612

го феррита хорошо согласуется с данными работы [25], значение которого составляет $a = 8.418 \text{ \AA}$, для $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррита после 6-часового отжига при 1000°C [25].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + l^2 + k^2)}{a^2}. \quad (1)$$

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) – D , соизмеримым с размером кристаллитов, для образца был рассчитан из данных рентгенофазового анализа (РФА) по формуле Шеррера (2) [19]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}. \quad (2)$$

где $k = 0.9$ для сферических частиц; $\lambda = 0.154$ – длина волны $\text{CuK}\alpha$ излучения, нм; β – значение полуширины на полувысотах интегральных пиков, рад., θ – брэгговский угол, рад;

Рассчитанное значение ОКР по Шерреру для исследуемого феррита составляет: $D = 28.26$ нм.

Дополнительно для исследуемого феррита были рассчитаны значения ОКР и микронапряжений с помощью метода Вильямсона–Холла (рис. 3) по уравнению (3):

$$\text{FWHM} \cdot \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \cdot \sin\theta, \quad (3)$$

где FWHM – значение полуширины на полувысотах интегральных пиков, рад; θ – брэгговский угол, рад; $\lambda = 0.154$ – длина волны $\text{CuK}\alpha$ излучения, нм; D – искомый размер ОКР, нм; ϵ – значение микронапряжения.

Расчет размеров ОКР и микронапряжений по методу Вильямсона–Холла для микропорошка $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ дал следующие результаты: размеры ОКР – 33.59 нм, что незначительно отличается от данных, полученных по методу Шеррера; значение микронапряжений $\epsilon = 5.62 \times 10^{-4}$.

Значения магнитной ($\mu = \mu' + i\mu''$) и диэлектрической ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) проницаемости в комплексном виде для композитного материала на

основе исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ рассчитывали из экспериментально измеренных значений S_{11} и S_{21} по алгоритму Николсона–Росса–Вейра [26–29]. Тангенсы углов магнитных и диэлектрических потерь были вычислены по следующим формулам (4):

$$\text{tg } \delta_{\mu} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad \text{tg } \delta_{\epsilon} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

На рис. 4а представлены графики зависимости μ' и μ'' для исследуемого композитного материала ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /парафин = 1/1 по массе) в диапазоне частот 0.015–7 ГГц. В области низких частот (0.015–0.5 ГГц) наблюдается незначительное уменьшение μ' со значения 1.85 до 1.69. Однако с увеличением частоты электромагнитного излучения (> 0.5 ГГц) на графике присутствует ярко выраженное резкое уменьшение значения μ' до 1.041 при частоте 7 ГГц. При анализе

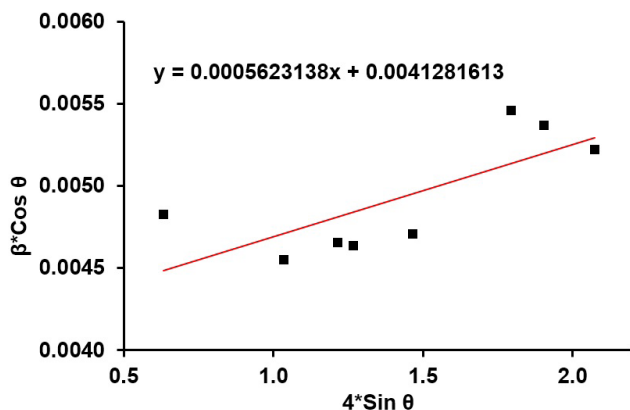


Рис. 4. График Вильямсона–Холла для исследуемого $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

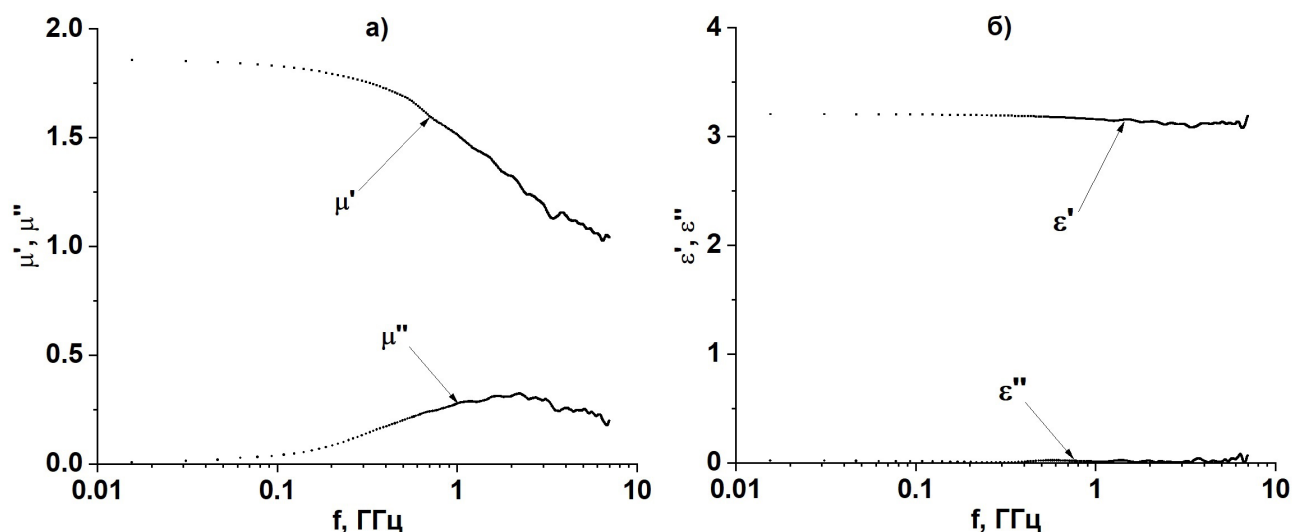


Рис. 5. Графики частотных зависимостей магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемости для изготовленного композитного материала на основе $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

данных μ'' обнаружено, что максимальное значение магнитных потерь наблюдается на частоте $f_r \approx 2.3$ ГГц, что хорошо согласуется с данными работы [30], где максимальное значение магнитных потерь наблюдается в диапазоне 2.2–2.4 ГГц [30]. Обнаруженный максимум μ'' , значение которого равно 0.323, соответствует резонансной частоте для изготовленного композитного материала. На основании полученных данных μ' и μ'' рассчитан тангенс угла магнитных потерь на резонансной частоте, который равен $\text{tg } \delta_{\mu} \approx 0.252$.

Графики зависимостей ϵ' и ϵ'' для изготовленного композитного материала на основе $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показаны на рис. 4б. Согласно экспериментальным данным видно, что значение как для ϵ' , так и ϵ'' для исследуемого композитного образца практически не изменяется во всем исследуемом частотном диапазоне, на основании чего можно сделать вывод, что среднее значение диэлектрической проницаемости для кобальт-цинкового феррита в исследуемом диапазоне частот составляет $\epsilon' \approx 3.12$ и $\epsilon'' \approx 0.014$. Из рассчитанных данных ϵ' и ϵ'' следует, что среднее значение тангенс угла диэлектрических потерь во всем измеряемом диапазоне составляет $\text{tg } \delta_{\epsilon} \approx 0.0045$.

Так как полученные значения для ϵ' , ϵ'' и $\text{tg } \delta_{\epsilon}$ являются достаточно низкими и практически не изменяются во всем исследуемом диапазоне частот, можно сделать вывод, что диэлектрические параметры незначительно влияют на радиопоглощающие (за исключением смещения резонансной частоты) или радиозащитные характеристики исследованного композитного материала.

4. Заключение

Таким образом, глицин-нитратным синтезом после одночасового термического отжига при 1300 °С и последующего растирания был получен гранулированный феррит $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с гранулами микронного размера, состоящими (по данным РФА) из нанокристаллов со средними размерами ~25–35 нм. Методом ЭДА и РФА подтверждено, что синтезированный феррит после термического отжига не содержал примесей других элементов или наличия побочных фаз. Анализ данных РФА показал, что исследуемый $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррит обладает кубической кристаллической решеткой. Из полученных микрофотографий и гистограммы распределения частиц по размеру установлено, что после высокотемпературного отжига $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при температуре 1300 °С в течение 1 часа полученный порошок феррита обладает достаточно высокой однородностью по форме и размеру частиц. При анализе графиков зависимости магнитной проницаемости от частоты электромагнитного излучения был обнаружен магнитный резонанс на частоте 2.3 ГГц. Обнаруженный магнитный резонанс области УВЧ диапазона позволяет считать полученный материал перспективным для использования в качестве эффективных поглотителей электромагнитного излучения в диапазоне 2–2.5 ГГц.

Благодарности

Работа выполнена на базе НОЦ ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского 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. Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N. and Thakur A. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics International*. 2020;46(10): 15740–15763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287>
2. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*. 2012;57(7): 1191–1334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
3. Kharisov B. I., Dias H. V. R., Kharissova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019;12(7): 1234–1246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>

4. Stergiou C. Microstructure and electromagnetic properties of Ni-Zn-Co ferrite up to 20 GHz. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016;2016: 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/1934783>
5. Economos G. Magnetic ceramics: I, General methods of magnetic ferrite preparation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1955;38(7): 241–244. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1955.tb14938.x>
6. Yurkov G. Y., Shashkeev K. A., Kondrashov S. V., Popkov O. V., Shcherbakova G. I., Zhigalov D. V., Pankratov D. A., Ovchenkov E. A., Koksharov Y. A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles in polycarbosilane ceramic matrix. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;686: 421–430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.025>
7. Karakaş Z. K., Boncukçuoğlu R., Karakaş İ. H. The effects of fuel type in synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles by microwave assisted combustion method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016; 707: 012046. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/707/1/012046>
8. Shirsath S. E., Jadhav S. S., Mane M. L., Li S. *Handbook of sol-gel science and technology*. Springer, Cham.; 2016. p. 1–41. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_125-1
9. Vyzulin S. A., Kalikintseva D. A., Miroshnichenko E. L., Buz'ko V. Y., Goryachko A. I. Microwave absorption properties of nickel-zinc ferrites synthesized by different means. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2018;82(8): 943–945. DOI: <https://doi.org/10.3103/s1062873818080439>
10. Janasi S. R., Emura M., Landgraf F. J. G., Rodrigues D. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002;238(2-3): 168–172. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(01\)00857-5](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00857-5)
11. Ahmed Y. M. Z. Synthesis of manganese ferrite from non-standard raw materials using ceramic technique. *Ceramics International*. 2010;36(3): 969–977. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.020>
12. Mahadule R. K., Arjunwadkar P. R., Mahabole M. P. Synthesis and characterization of $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-x-y}\text{Fe}_{12-z}\text{La}_z\text{O}_{19}$ by standard ceramic method. *International Journal of Metals*. 2013;2013: 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/198970>
13. Tarța V. F., Chicinaș I., Marinca T. F., Neamțu B. V., Popa F., Prica C. V. Synthesis of the nanocrystalline/nanosized NiFe_2O_4 powder by ceramic method and mechanical milling. *Solid State Phenomena*. 2012;188: 27–30. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.188.27>
14. Pradhan A. K., Saha S., Nath T. K. AC and DC electrical conductivity, dielectric and magnetic properties of $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.1$ and 0.2) ferrites. *Applied Physics A*. 2017;123(11): 715. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1329-z>

15. Low Z. H., Ismail I., Tan K. S. Sintering processing of complex magnetic ceramic oxides: A comparison between sintering of bottom-up approach synthesis and mechanochemical process of top-down approach synthesis. *Sintering Technology - Method and Application*. Malin Liu (ed.). 2018: 25–43. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.78654>
16. Costa A. C. F. M., Morelli M. R., Kiminami R. H. G. A. Combustion synthesis: Effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2001;9(6): 347–352. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1016356623401>
17. Maleknejad Z., Gheisari K., Raouf A. H. Structure, microstructure, magnetic, electromagnetic, and dielectric properties of nanostructured Mn–Zn ferrite synthesized by microwave-induced urea-nitrate process. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2016;29(10): 2523–2534. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3572-5>
18. Jalaiah K., Chandra Mouli K., Vijaya Babu K., Krishnaiah R.V. The structural, DC resistivity and magnetic properties of Mg and Zr Co-substituted $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2018;4(2): 310–318 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.12.004>
19. Yue Z., Zhou J., Li L., Zhang H., Gui Z. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol–gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000;208(1-2): 55–60. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00566-1](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00566-1)
20. Chick L. A., Pederson L. R., Maupin G. D., Bates J. L., Thomas L. E., Exarhos G. J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters*. 1990;10(1-2): 6–12. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577x(90)90003-5)
21. Salunkhe A. B., Khot V. M., Phadatare M. R., Pawar S. H. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles—Influence of fuel to oxidizer ratio. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;514: 91–96. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.094>
22. Martinson K. D., Cherepkova I. A., Sokolov V. V. Formation of cobalt ferrite nanoparticles via glycine-nitrate combustion and their magnetic properties. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(1): 21–25. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1087659618010091>
23. Kuzmin V. A., Zagrai I. A. A comprehensive study of combustion products generated from pulverized peat combustion in the furnace of BKZ-210-140F steam boiler. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;891: 012226. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012226>
24. Maleki A., Hosseini N., Taherizadeh A. Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process. *Ceramics International*. 2018;44(7): 8576–8581. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.063>
25. Waje S. B., Hashim M., Wan Yusoff W. D., Abbas Z. Sintering temperature dependence of room temperature magnetic and dielectric properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared using mechanically alloyed nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010;322(6): 686–691. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.10.041>
26. Nicolson A. M., Ross G. F. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 1970;19(4): 377–382. DOI: <https://doi.org/10.1109/tim.1970.4313932>
27. Rothwell E. J., Frasc J. L., Ellison S. M., Chahal P., Ouedraogo R.O. Analysis of the Nicolson-Ross-Weir method for characterizing the electromagnetic properties of engineered materials. *Progress In Electromagnetics Research*. 2016;157: 31–47. DOI: <https://doi.org/10.2528/pier16071706>
28. Vicente A. N., Dip G. M., Junqueira C. The step by step development of NRW method. Proceedings Article in: *2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC 2011)*. 29 Oct. –1 Nov. 2011. 738–742. DOI: <https://doi.org/10.1109/imoc.2011.6169318>
29. Ivanin S. N., Buz'ko V. Yu., Goryachko A. I., Panyushkin V. T. Electromagnetic characteristics of heteroligand complexes of gadolinium stearate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(8): 1623–1627. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024420080130>
30. Liu Y.-W., Zhang J., Gu L.-S., Wang L.-X., Zhang Q.-T. Preparation and electromagnetic properties of nanosized $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite. *Rare Metals*. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0670-7>

Информация об авторах

Горячко Александр Иванович, аспирант кафедры теоретической физики и компьютерных технологий физико-технического факультета, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: Alexandr_g_i@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6480-353X>.

Иванин Сергей Николаевич, аспирант, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: Ivanin18071993@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>.

Бузько Владимир Юрьевич, к. х. н., доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий физико-технического факультета, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: Buzkonmr@maul.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>

Поступила в редакцию 09.10.2020

Принята к публикации 15.11.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.31:546.6>24

Термодинамические свойства теллуридов тербия

© 2020 С. З. Имамалиева^a ✉, Д. М. Бабанлы^{a,b}, В. П. Зломанов^c, Д. Б. Тагиев^a, М. Б. Бабанлы^{a,d}

^aИнститут катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

^bАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Азербайджано-французский университет (UFAZ),
пр. Азадлыг, 6/21, Баку AZ-1101, Азербайджан

^cМосковский государственный университет,
ГСП-1, Ленинские горы, Москва 119991, Российская Федерация

^dБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан

Аннотация

В работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе Tb–Te и термодинамических свойств теллуридов тербия методами электродвижущих сил и рентгенофазового анализа. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в системе образуются соединения TbTe, Tb₂Te₃, TbTe₂ и TbTe₃. Для изучения сплавов из двухфазных областей TbTe₃+Te, TbTe₂+TbTe₃ и Tb₂Te₃+TbTe₂ измеряли электродвижущую силу (ЭДС) концентрационных цепей относительно электрода TbTe, а из области TbTe+Tb₂Te₃ – концентрационных цепей обоим типом в интервале температур 300–450 К определены парциальные термодинамические функции TbTe и Tb в сплавах, на основании которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии указанных теллуридов тербия.

Ключевые слова: теллуриды тербия, метод ЭДС, термодинамические функции.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Для цитирования: Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамические свойства теллуридов тербия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 453–459. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>

For citation: Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Zlomanov V. P., D. B. Taghiyev, M. B. Babanly. Thermodynamic properties of terbium tellurides. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 453–459. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>

✉ Самира Закир Имамалиева, e-mail: samira9597a@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся к числу перспективных функциональных материалов, широко используемых в аэрокосмических системах и компонентах, мощных радиочастотных источниках, высокопроизводительных твердотельных инфракрасных лазерах, жестких дисках компьютеров, постоянных магнитах для высокоэффективных электродвигателей и т. д. [1, 2]. Среди них халькогениды РЗЭ, обладающие высокой термостойкостью, устойчивостью к резким изменениям условий окружающей среды, уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами, нашли свое применение в современной электронной технике [3–10].

Разработка и оптимизация методов направленного синтеза новых фаз основывается на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах и термодинамическим свойствам промежуточных фаз [11–13].

Несмотря на то, что фазовые диаграммы большинства бинарных систем типа Ln–Te изучены подробно и представлены в ряде монографий и справочников [3, 10, 14], фазовая диаграмма системы Tb–Te до сих пор не построена. Согласно [3], тулий с теллуrom образует соединения: TbTe, Tb₂Te₃, TbTe_{1.8}, Tb₂Te₅ и TbTe₃. В более поздних работах [15, 16] подтверждены теллуриды TbTe, Tb₂Te₃, TbTe₂ и TbTe₃. Однако какие-либо сведения о кристаллической структуре и свойствах Tb₂Te₅ нами не обнаружены.

В литературе экспериментальные данные по термодинамическим свойствам теллуридов тербия приведены очень скудно. Справочник [17] приводит оценочные данные по стандартной энтальпии образования и энтропии TbTe и Tb₂Te₃. В недавно опубликованных работах [18, 19] термодинамические функции образования и энтропия соединения Tb₂Te₃ оценены методом «тетрадного эффекта».

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе Tb–Te и термодинамических свойств теллуридов тербия.

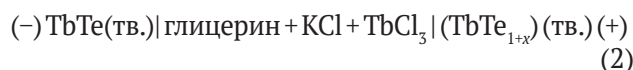
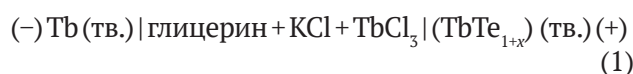
2. Эксперименты

Для проведения исследований были синтезированы сплавы системы Tb–Te с составами >50 ат. %Te (каждый массой 0.5 г). Были использованы элементы и реактивы, приобретенные у фирмы Alfa Aesar. Синтез проводили прямым взаимодействием элементарных тербия (CAS № 7440-27-9) и теллура (CAS № 13494-80-9) в

эвакуированных (10⁻² Па) кварцевых ампулах. С целью предотвращения взаимодействия тербия со стенками кварцевых ампул синтез сплавов проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование ампул проводили термическим разложением толуола.

После выдерживания ампул при 1000 К в течение 24 часов сплавы были перетерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при 800 К (сплавы составов 50–75 ат. % Te) или 700 К (сплавы составов >75 ат. % Te) в течение 1000 часов. Затем сплавы охлаждали в режиме выключенной печи, и образцы исследовали методом РФА (дифрактометр Bruker D8, CuK_{α1}-излучение), результаты которого подтвердили существование соединений TbTe, Tb₂Te₃, TbTe₂ и TbTe₃.

Для изучения термодинамических свойств фаз системы Tb–Te методом ЭДС нами были составлены концентрационные цепи типа (1) и (2) и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.



В качестве левого электрода в цепях типа (1) использовали тербий, а в цепях типа (2) – монотеллурид тербия с незначительным избытком теллура (состав TbTe_{1.01}). Синтезированные равновесные сплавы с различными составами из двухфазных областей TbTe+Tb₂Te₃ (50.3 и 55 ат. % Te), Tb₂Te₃+TbTe₂ (61 и 65 ат. % Te), TbTe₂+TbTe₃ (68 и 72 ат. % Te) и TbTe₃+Te (77 и 90 ат. % Te) были использованы в качестве правых электродов. Образец состава 50.3 ат. %Te (TbTe_{1.01}) был использован в цепях типа (1) как правый электрод и при этом были получены воспроизводимые результаты.

Фазовый состав указанных сплавов подтвержден методом РФА. В качестве примера на рис. 1 приведены порошковые рентгенограммы сплавов с составами 55 ат. % Te. Как видно, образец двухфазен и состоит из двухфазной смеси соединений TbTe+Tb₂Te₃.

Тербиевый электрод готовили путем закрепления куска металлического тербия на молибденовую проволоку (токоотвод), а все другие – запрессованием соответствующих порошковых сплавов на токоотводы в виде цилиндрических таблеток диаметром ~7 мм и толщиной 2–3 мм.

В обоих электрохимических цепях электролитом служил глицериновый раствор KCl с до-

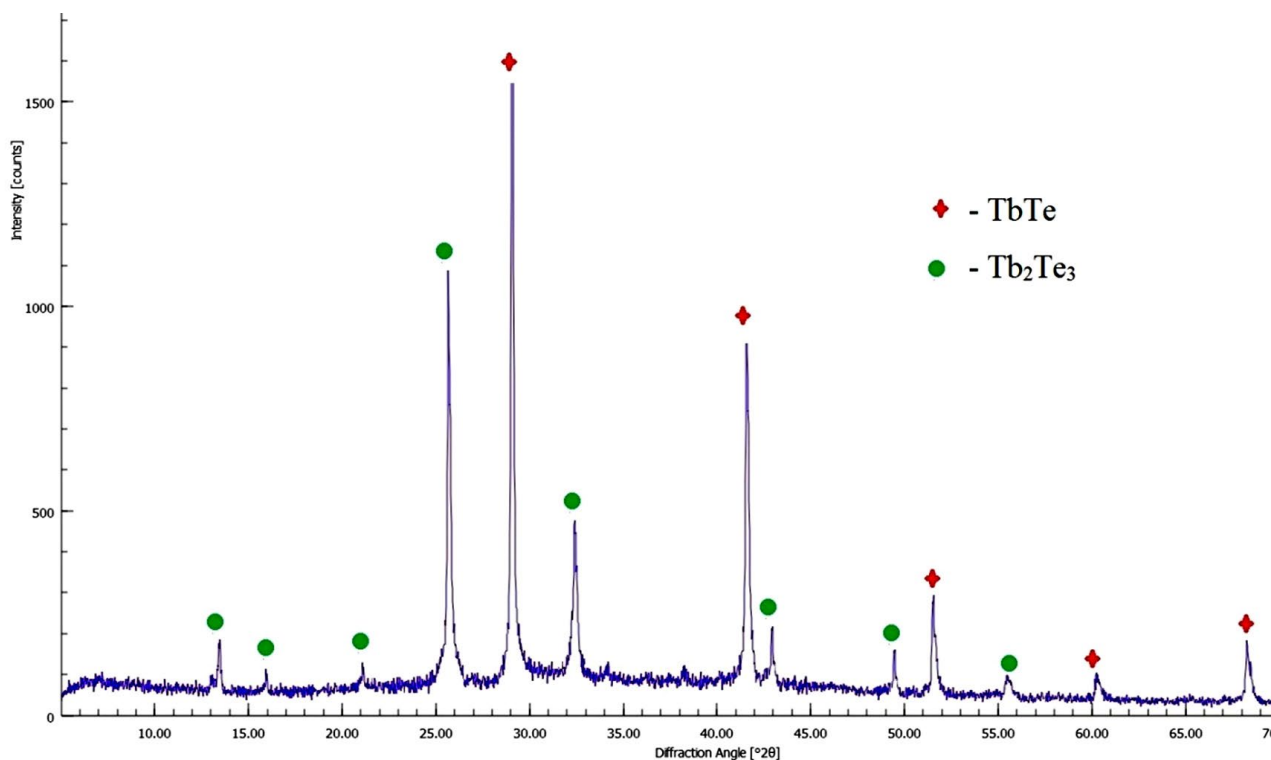


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма сплавов из двухфазной области TbTe+Tb₂Te₃

бавлением небольшого (0.1 %) количества TbCl₃. Учитывая условие недопустимости присутствия влаги и кислорода в электролите, были использованы безводные, химически чистые соли KCl (CAS № 7447-40-7) и TbCl₃ (CAS № 10042-88-3), а глицерин (CAS № 56-81-5) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К.

Метод ЭДС с глицериновым электролитом в течение многих лет успешно применяется для термодинамического исследования ряда бинарных и тройных халькогенидных систем [20–26].

Методики приготовления электродов и электролита, а также сборки электрохимической ячейки подробно описаны в [20, 21, 25].

Измерения ЭДС проводили с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley Model 193. Температуру электрохимической ячейки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и ртутным термометром с точностью 0.5 К.

Первые равновесные значения ЭДС цепей были получены после выдерживания ячейки при ~400 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 часа после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры. Для

контроля обратимости цепей в течение эксперимента ЭДС каждого образца измеряли 2–3 раза при двух выборочных постоянных температурах.

Учитывая результаты наших предыдущих исследований сплавов Ln–Te методом ЭДС [22, 26], цепи типа (1) нами использованы только для изучения сплавов из области TbTe+Tb₂Te₃ и получены воспроизводимые результаты для обоих электрод-сплавов. Для других фазовых областей были использованы цепи типа (2), которые привели к получению воспроизводимых данных. Из каждой гетерогенной области было исследовано по 2 сплава. Данные измерений ЭДС для обоих сплавов из одной гетерогенной области совпадали с точностью 0.5 мВ.

3. Результаты и их обсуждение

Полученные температурные зависимости ЭДС для всех изученных сплавов системы Tb–Te являются линейными (рис. 2), что дает возможность их обработки методом наименьших квадратов. Расчеты проводили с помощью компьютерной программы «Microsoft Office Excel 2003». Полученные линейные уравнения представлены в табл. 1 в виде:

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

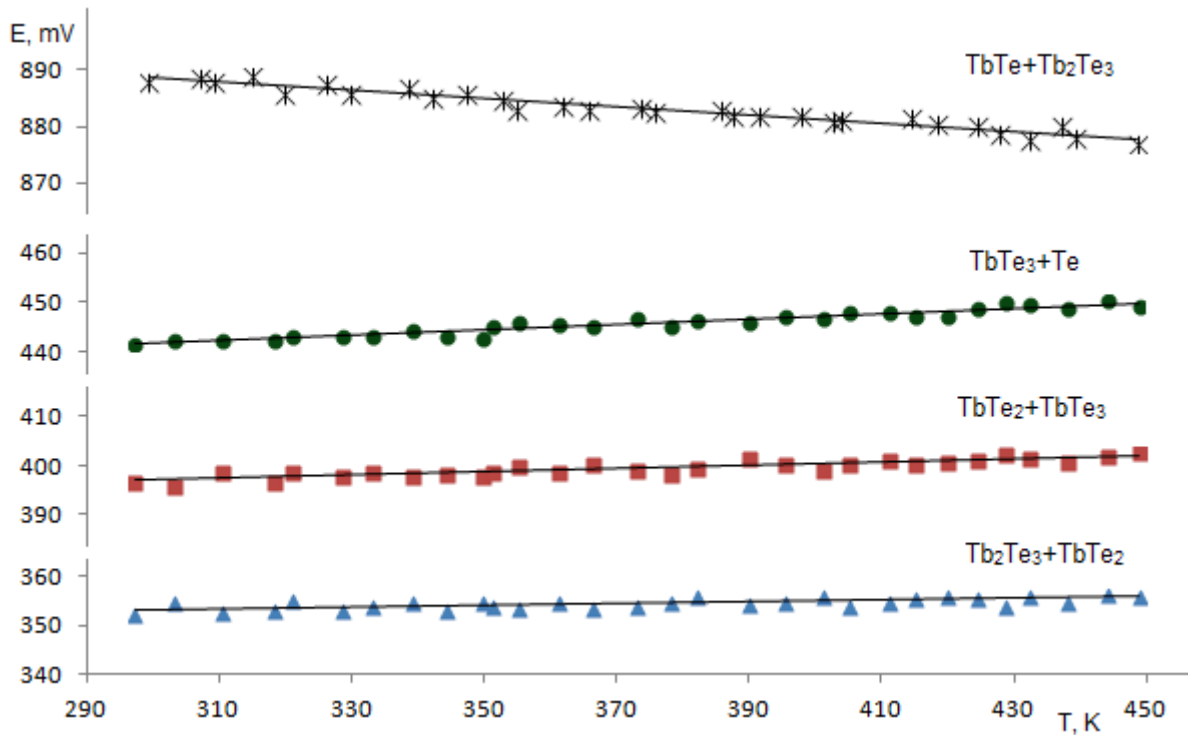


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) и (2) для сплавов из областей и TbTe+Tb₂Te₃, Tb₂Te₃+TbTe₂, TbTe₂+TbTe₃ и TbTe₃+Te системы Tb–Te

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости ЭДС цепей типа (1)* и (2) в интервале 300–450 К

№	Фазовая область	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2[S_E^2 / n + S_b^2(T - \bar{T})]^{1/2}$
1	TbTe ₃ +Te	$348.29 + 0.01664T \pm 2 \left[\frac{0.67}{30} + 1.13 \cdot 10^{-5}(T - 375.62) \right]^{1/2}$
2	TbTe ₂ +TbTe ₃	$386.99 + 0.03379T \pm 2 \left[\frac{0.62}{30} + 1.05 \cdot 10^{-5}(T - 375.62) \right]^{1/2}$
3	Tb ₂ Te ₃ +TbTe ₂	$425.19 + 0.05492T \pm 2 \left[\frac{0.53}{30} + 8.9 \cdot 10^{-6}(T - 375.62) \right]^{1/2}$
4	*TbTe+Tb ₂ Te ₃	$910.32 - 0.07214T \pm 2 \left[\frac{0.69}{30} + 1.18 \cdot 10^{-5}(T - 374.89) \right]^{1/2}$

В уравнении (3) n – число пар экспериментальных измерений $E, \text{ мВ}$ и $T, \text{ К}$; S_E – дисперсии отдельных измерений ЭДС, мВ; \bar{T} – средняя температура; t – критерий Стьюдента. Учитывая, что число экспериментальных точек $n = 30$, а доверительный уровень равен 95 %, критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Из полученных уравнений (табл. 1) по соотношениям [20, 21]:

$$\Delta \bar{G}_i = -zFE, \tag{4}$$

$$\Delta \bar{S}_i = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb, \tag{5}$$

$$\Delta \bar{H}_i = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa. \tag{6}$$

вычислены парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия TbTe в двухфазных сплавах Tb₂Te₃+TbTe₂, TbTe₂+TbTe₃ и TbTe₃+Te (табл. 2) и тербия в сплавах TbTe+Tb₂Te₃ (табл. 3).

Таблица 2. Парциальные термодинамические функции TbTe в сплавах системы Tb–Te при 298 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{TbTe}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{TbTe}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{TbTe}}$ Дж/(моль·К)
	кДж/моль		
TbTe ₃ +Te	127.82±0.15	123.08±0.65	15.90±1.72
TbTe ₂ +TbTe ₃	114.94±0.17	112.02±0.71	9.78±1.87
Tb ₂ Te ₃ +TbTe ₃	102.26±0.17	100.82±0.74	4.82±1.95

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции тербия в сплавах Tb–Te при 298 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{Tb}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Tb}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Tb}}$ Дж/(моль·К)
	кДж/моль		
TbTe ₃	385.10±0.33	386.58±1.40	-4.96±3.71
TbTe ₂	372.22±0.35	375.52±1.46	-11.07±3.86
Tb ₂ Te ₃	359.54±0.35	364.32±1.49	-16.03±3.94
TbTe	257.28±0.18	263.50±0.75	-20.88±1.99

Нетрудно показать, что величины, приведенные в табл. 2, представляют собой разность соответствующих парциальных молярных функции тербия для правого и левого электродов цепей типа (2). Например,

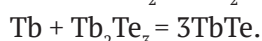
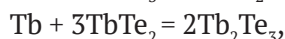
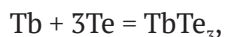
$$\Delta\bar{G}_{\text{TbTe}}(\text{TbTe}_{1+x}) = \Delta\bar{G}_{\text{Tb}}(\text{TbTe}_{1+x}) - \Delta\bar{G}_{\text{Tb}}(\text{TbTe}). \quad (7)$$

Тогда

$$\Delta\bar{G}_{\text{Tb}}(\text{TbTe}_{1+x}) = \Delta\bar{G}_{\text{TbTe}}(\text{TbTe}_{1+x}) + \Delta\bar{G}_{\text{Tb}}(\text{TbTe}) \quad (8)$$

Парциальные молярные функции тербия в сплавах TbTe_{1+x} (правые электроды цепей типа (2)) рассчитаны по соотношению (8) и представлены в табл. 3.

Фазовые составы сплавов указанных двухфазных областей показывают, что парциальные молярные функции тербия в них являются термодинамическими характеристиками следующих реакций потенциалообразования (состояние веществ – кристаллическое):



Из этих уравнений реакций следует, что стандартные термодинамические функции образования теллуридов тербия могут быть строго вычислены по соотношениям:

$$\Delta Z^0(\text{TbTe}_3) = \Delta Z^0_{\text{Tb}},$$

$$\Delta Z^0(\text{TbTe}_2) = \frac{1}{3}\Delta Z^0_{\text{Tb}} + \frac{2}{3}\Delta Z^0(\text{TbTe}_3),$$

$$\Delta Z^0(\text{Tb}_2\text{Te}_3) = 0.5\Delta Z^0_{\text{Tb}} + 1.5\Delta Z^0(\text{TbTe}_2),$$

$$\Delta Z^0(\text{TbTe}) = \frac{1}{3}\Delta Z^0_{\text{Tb}} + \frac{1}{3}\Delta Z^0(\text{Tb}_2\text{Te}_3),$$

где $Z \equiv G, H, S$, а стандартные энтропии по:

$$S^0(\text{TbTe}_3) = [\Delta\bar{S}_{\text{Tb}} + S^0(\text{Tb})] + 3S^0(\text{Te}),$$

$$S^0(\text{TbTe}_2) = \frac{1}{3}[\Delta\bar{S}_{\text{Tb}} + S^0(\text{Tb})] + \frac{2}{3}S^0(\text{TbTe}_3),$$

$$S^0(\text{Tb}_2\text{Te}_3) = 0.5[\Delta\bar{S}_{\text{Tb}} + S^0(\text{Tb})] + 1.5S^0(\text{TbTe}_2),$$

$$S^0(\text{TbTe}) = \frac{1}{3}[\Delta\bar{S}_{\text{Tb}} + S^0(\text{Tb})] + \frac{1}{3}S^0(\text{Tb}_2\text{Te}_3).$$

При расчете стандартных энтропий соединений помимо собственных экспериментальных данных (табл. 3) использованы литературные данные [28] по стандартным энтропиям элементарных тербия (73.51 ± 0.42 кДж/моль) и теллура (49.50 ± 0.21 кДж/моль). Полученные результаты представлены в табл. 4. Погрешности находили методом накопления ошибок.

В табл. 4 представлены также оценочные данные для соединений TbTe и Tb₂Te₃, приведенные в [17, 18].

4. Заключение

Нами представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий в системе Tb–Te и термодинамических свойств теллуридов тербия методами ЭДС и РФА. На основании экспериментальных данных установлено, что в системе образуются соединения TbTe, Tb₂Te₃, TbT₂ и TbTe₃. Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей типов (1) и (2) в интервале температур 300–450 К впервые определены парциальные термодинамические функции TbTe

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции теллуридов тербия

Соединение	$-\Delta_f G^0(298\text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{ K})$	$\Delta S^0(298\text{ K})$	$S^0(298\text{ K})$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)	
TbTe ₃	385.1±0.3	386.6±1.4	-5.0±3.7	194.9±4.8
TbTe ₂	380.8±0.4	382.9±1.5	-7.0±3.8	165.6±4.6
Tb ₂ Te ₃	750.98±0.7	756.5±3.0	-18.5±7.8	277.0±9.3
	–	795±125 [17]		264±21 [17]
	803.5	818 [19]		247.6 [19]
TbTe	336.1±0.3	340.0±1.3	-13.13.3	109.9±3.9
		314±63 [17]		97±10 [17]

и Tb в сплавах. Комбинированием указанных данных вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений TbTe, Tb₂Te₃, TbT₂ и TbTe₃.

Благодарность

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

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. Jha A. R. *Rare earth materials: properties and applications*. United States. CRC Press. 2014. 371 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/b17045>
2. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019;10(4): 1285–1290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
3. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. *Халькогениды редкоземельных элементов*. М.: Наука; 1975. 258 с.
4. Y-Sc., La-Lu. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. In: Hartmut Bergmann (Ed.), Rare Earth Elements, 8th Edition, Springer-Verlag Heidelberg GmbH. Berlin; 1987.
5. Muthuselvam I. P., Nehru R., Babu K. R., Saranya K., Kaul S. N., Chen S-M, Chen W-T, Liu Y., Guo G-Y, Xiu F., Sankar R. Gd₂Te₃ an antiferromagnetic

semimetal. *J. Condens. Matter Phys.* 2019;31(28): 285802-5. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1570>

6. Huang H., Zhu J-J. The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials. *Analyst*. 2019;144(23): 6789–6811. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9AN01562K>

7. Saint-Paul M., Monceau P. Survey of the thermodynamic properties of the charge density wave systems. *Adv. Cond. Matter Phys.* 2019: 1–5 DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/2138264>

8. Cheikh D., Hogan B. E., Vo T., Allmen P. V., Lee K., Smiadak D. M., Zevalkink A., Dunn B. S., Fleurial J-P., Bux S. L. Praseodymium telluride: A high temperature, high-ZT thermoelectric material. *Joule*. 2018; 2(4): 698–709. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.013>

9. Patil S. J., Lokhande A. C., Lee D. W., Kim J. H., Lokhande C. D. Chemical synthesis and supercapacitive properties of lanthanum telluride thin film. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 490: 147–153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.020>

10. Zhou X. Z., Zhng K. H. L, Xiog J., Park J-H, Dickerson J-H., He W. Size- and dimensionality dependent optical, magnetic and magneto-optical properties of binary europium-based nanocrystals: EuX (X=O, S, Se, Te). *Nanotechnology*. 2016;27(19): 192001-5. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/19/192001>

11. Okamoto H. *Desk handbook phase diagram for binary alloys*. ASM International. 2000. 900 p.

12. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiyev D. B., Yusibov Y. A.. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf measurements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1672. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023619130035>

13. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl₅Te₃ structure. A review. *Russian Journal of Inorganic*

Chemistry 2018;63(13): 1703–1724 DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>

14. Massalski T. B. Binary alloys phase diagrams, second edition. ASM International, Materials Park, Ohio; 1990. 3835 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>

15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н. П. Справочник в 3-х томах. М: Машиностроение; 1996, 1997, 2001.

16. Eliseev A. A., Orlova I. G., Martynova L. F., Pechennikov A. V., Chechernikov V. I. Paramagnetism of some terbium chalcogenides. *Inorganic Materials*. 1987;23: 1833–1835.

17. Mills K. C. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides, and tellurides*. London: Butterworth; 1974. 854 p.

18. Vassiliev V. P., Lysenko V. A. Gaune-Escard M. Relationship of thermodynamic data with periodic law. *Pure and Applied Chemistry*. 2019;91(6): 879–884. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0717>

19. Vassiliev V. P., Lysenko V. A. New approach for the study of thermodynamic properties of lanthanide compounds. *Electrochimica Acta*. 2016;222: 1770–1775. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>

20. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва: «Академкнига», 2003. 334 с. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19603291>

21. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ; 2011. 306 с.

22. Imamaliyeva S. Z., Mehdiyeva I. F., Taghiyev D. B., et al. Thermodynamic investigations of the erbium tellurides by EMF method. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21(2): 312–318. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.312-318>

23. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic investigation of the Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 system by the EMF method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 310–319. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

24. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Gasanly T. M., et al.: Thermodynamic properties of Tl_9GdTe_6 and TlGdTe_2 . *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(11): 2111–2116. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024418110158>

25. Мансимова Ш. Г., Оруджлу Э. Н., Султанова С. Г., Бабанлы М. Б. Термодинамические свойства

ва $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 536–541. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/234> (In Eng.)

26. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Mahmudova M. A. Thermodynamic properties of GdTe compound. *Physics*. 2017;22: 19–21. Режим доступа: http://physics.gov.az/Dom/2017/AJP_Fizika_04_2017_en.pdf

27. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochim. Acta*. 2019; 679: 178319–17825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>

28. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. Юнгмана В. С., 2006. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html/welcom.html>

Информация об авторах

Имамалиева Самира Закир, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: samira9597a@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>.

Бабанлы Дунья Магомед, д. х. н., доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджано-французский университет (UFAZ), Баку, Азербайджан; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>

Зломанов Владимир Павлович, д. х. н., профессор, Московский государственный университет, Москва, Российская Федерация; e-mail: zlomanov1@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>.

Тагиев Дильгам Бабар, академик, директор, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: dtaghiyev@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6175-9035>

Бабанлы Магомед Баба, д. х. н., профессор, член-корр., зам. директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

Поступила в редакцию 27.11.2020

Принята к публикации 15.12.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.66'24

Новые теллуриды таллия с редкоземельными элементами

©2020 С. З. Имамалиева 

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

Аннотация


Прямым взаимодействием стехиометрических количеств теллурида таллия Tl_2Te , элементарных редкоземельных элементов (РЗЭ) и теллура в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах синтезированы соединения состава Tl_4LnTe_3 ($Ln-Nd, Sm, Tb, Er, Tm$). Полученные образцы идентифицированы методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. На основании данных термограмм нагревания показано, что указанные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что они полностью индицируются в тетрагональной решетке типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. $I4/mcm$). Используя уточнение Le Bail, рассчитаны параметры кристаллических решеток синтезированных соединений. Установлено, что при замещении атомов таллия, расположенных в центрах октаэдров, атомами РЗЭ наблюдается резкое уменьшение параметра a и увеличение параметра c . Это связано с тем, что замещение атомов таллия катионами РЗЭ приводит к усилению химической связи с атомами теллура. Это сопровождается некоторым искажением октаэдров и увеличением параметра c . Выявлена корреляция между параметрами кристаллических решеток и порядковым номером лантаноида: при переходе от неодима к тулию происходит практически линейное уменьшение обоих параметров кристаллической решетки, что, по-видимому, связано с лантаноидным сжатием. Полученные новые соединения дополняют обширный класс тройных соединений – структурных аналогов Tl_5Te_3 и представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы

Ключевые слова: теллуриды таллия – РЗЭ, структурные аналоги Tl_5Te_3 , дифференциальный термический анализ, рентгенофазный анализ, кристаллическая структура.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Диноста (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Для цитирования: Имамалиева С. З. Новые теллуриды таллия с редкоземельными элементами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 460–465. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

For citation: Imamaliyeva S. Z. New thallium tellurides with rare earth elements. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 460–465. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

 Самира Закир Имамалиева, e-mail: samira9597a@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из рациональных путей разработки новых функциональных материалов является поиск сложных структурных аналогов уже известных соединений, обладающих такими же свойствами, и оптимизация их характеристик направленным легированием [1–5].

Субтеллурид Tl_5Te_3 является одним из наиболее подходящих матричных соединений для получения новых тройных соединений – структурных аналогов и многокомпонентных фаз. Согласно фазовой диаграмме системы Tl–Te [6, 7], это соединение плавится конгруэнтно при 725 К и является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (34.5÷38 ат. % Te). Благодаря особенностям кристаллической структуры [8, 9], Tl_5Te_3 имеет ряд тройных катион- и анионзамещенных структурных аналогов.

В [10, 11] был получен новый класс соединений – теллуриды таллия – РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 , являющиеся тройными структурными аналогами Tl_5Te_3 . Эти соединения дополняют обширный класс тройных соединений с общими формулами Tl_9AX_6 и Tl_4BX_3 (A – Sb, Bi, Au, In; B – Sn, Pb, Mo, Cu; X – Se, Te) [13–19]. Указанные соединения являются термоэлектриками с аномально низкой теплопроводностью [20–23], а некоторые из них проявляют оптические [24–26], магнитные [27, 28] свойства, а также свойства топологических изоляторов [29–31].

Как показано выше, Tl_5Te_3 кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cr_5B_3 (Пр. гр. $I4/mcm$) (рис. 1а) [8, 9]. Кристаллическая структура Tl_5Te_3 подробно описана в [5, 8, 9, 32]. В кристаллической решетке Tl_5Te_3 атомы таллия занимают две разные позиции и проявляют степени окисления +1 и +3. Часть атомов таллия (Tl2) находится в октаэдрических пустотах, а другая часть (Tl1) – в пустотах анионного каркаса теллура. Замена половины атомов таллия, расположенных в центрах октаэдров (Tl2), на катионы V^{+3} приводит к образованию соединений типа Tl_9VTe_6 , а их полная замена на катионы A^{+2} приводит к образованию соединений типа Tl_4ATe_3 .

Известно, что лантаноиды проявляют степени окисления +2 и +3. В соединениях типа Tl_9LnTe_6 лантаноиды проявляют степень окисления +3. Учитывая существование соединений типа $Tl_4A^{IV}X_3$, мы предположили возможность образования также соединений состава Tl_4LnTe_3 , в которых РЗЭ будет проявлять степень окисления +2. В работе [12] нами впервые были синтезированы и идентифицированы соединения Tl_4GdTe_3 и Tl_4DyTe_3 – представители указанного класса, подтверждена их изоструктурность с Tl_5Te_3 и рассчитаны параметры их кристаллических решеток.

В данной работе мы продолжили исследования в области халькогенидов таллия РЗЭ и сообщаем о синтезе некоторых новых соединений типа Tl_4LnTe_3 .

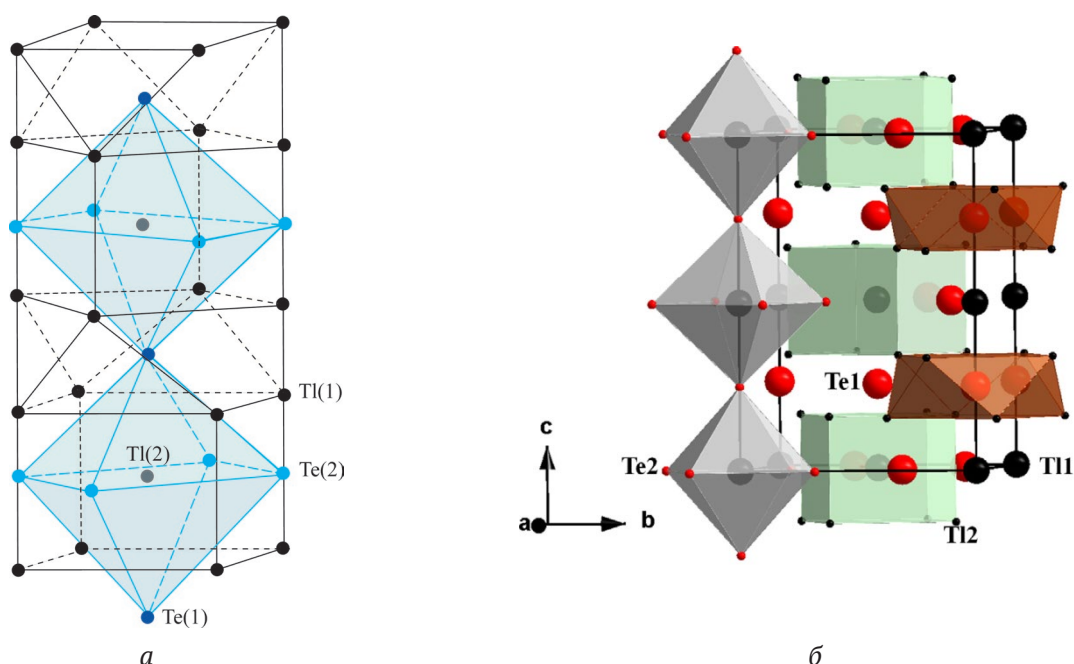


Рис. 1. Кристаллическая структура Tl_5Te_3 . Основной структурный элемент (а) [5], проекция на плоскость b, c (б) [28]

2. Эксперименты и их результаты

2.1. Материалы и синтез

Для проведения исследований использовали высокочистые элементы, приобретенные у фирмы Alfa Aesar: таллий (№ по каталогу 7440-28-0), теллур (13494-80-9), неодим (7440-00-8), самарий (7440-19-9), тербий (7440-27-9), эрбий (7440-52-0), тулий (7440-30-4).

Для предотвращения окисления на воздухе таллий хранится в воде, поэтому его высушивали непосредственно перед использованием. Принимая во внимание токсичность таллия и его соединений, во время работы с ним были использованы защитные перчатки.

Учитывая предыдущий опыт по синтезу соединений Tl_9LnTe_6 и Tl_4LnTe_3 [31–34], а именно, инконгруэнтный характер их плавления и тугоплавкость РЗЭ, соединения Tl_4LnTe_3 были синтезированы керамическим методом по особой методике. При синтезе были использованы не элементарные компоненты, а стехиометрические количества теллурида таллия Tl_2Te , лантаноида и теллура, поскольку лантаноиды с таллием образуют термодинамические стабильные соединения, препятствующие дальнейшей реакции синтеза тройных соединений. Сплавление проводили в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах. После сплавления при 1000 К для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые негомогенизированные слитки были перетерты в порошок в агатовой ступе, тщательно перемешаны, запрессованы в цилиндрическую таблетку и отожжены при 700 К в течение 1000 ч.

С целью предотвращения взаимодействия лантаноидов с внутренними стенками кварцевой ампулы, синтез соединений проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование проводили термическим разложением толуола.

Однофазность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

2.2. Методы

Исследования проводили методами дифференциального-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА). Кривые нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC NETZSCH 404 F1 Pegasus system и на собранной на основе электронного регистратора данных «ТС-08 Thermocouple Data Logger» установке многоканального ДТА в интервале температур от комнатной до ~ 1300 К. Порошковые дифрактограммы исходных соеди-

нений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре D2 Phaser с CuK_{α} -излучением в интервале углов $2\theta = 10\div 70^\circ$. Параметры кристаллических решеток исходных соединений и промежуточных сплавов были определены индизированием порошковых дифрактограмм с помощью программного обеспечения Topas 4.2 методом *Le Bail*.

3. Результаты

Сопоставление порошковых дифрактограмм синтезированных образцов состава Tl_4LnTe_3 с Tl_5Te_3 и его типичным тройным аналогом Tl_4PbTe_3 показало, что все они имеют качественно одинаковую дифракционную картину (рис. 2). Все линии отражения полностью индизировались в структурном типе Tl_5Te_3 (Пр.гр. *I4/mcm*).

В таблице представлены параметры тетрагональных решеток Tl_4LnTe_3 , определенные с помощью компьютерной программы Topas V4.2, используя уточнение *Le Bail*. Здесь также приведены данные для других представителей этого класса соединений. Из данных таблицы следует, что замещение атомов таллия (Tl_2), расположенных в центрах октаэдров теллура (рис. 1), атомами РЗЭ приводит к резкому уменьшению параметра *a* и увеличению параметра *c*. Это, по-видимому, связано с тем, что такое замещение приводит к усилению химической связи между атомами РЗЭ и $Te(2)$ и уменьшению соответствующих межатомных расстояний, определяющих значение параметра *a*. В результате происходит некоторое искажение октаэдров теллура, что приводит к увеличению параметра *c*.

На рис. 3 приведены зависимости параметров кристаллической решетки соединений Tl_4LnTe_3 от порядкового номера лантаноида. Как видно, существует четкая корреляция: при переходе от неодима к тулию происходит практически линейное уменьшение обоих параметров кристаллической решетки, что, по-видимому, связано с уменьшением кристаллографического радиуса РЗЭ из-за лантаноидного сжатия [33].

Термограмма нагревания каждого из синтезированных соединений в интервале температур от комнатной до 1300 К содержала один четкий эндотермический эффект при 760–775 К (табл.). Учитывая трудность гомогенизации образцов, полученных методом сплавления, и сложную картину на кривых ДТА охлаждения, эти эффекты не могут быть отнесены к точке конгруэнтного плавления. По-видимому, указанные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям, и их полный переход в

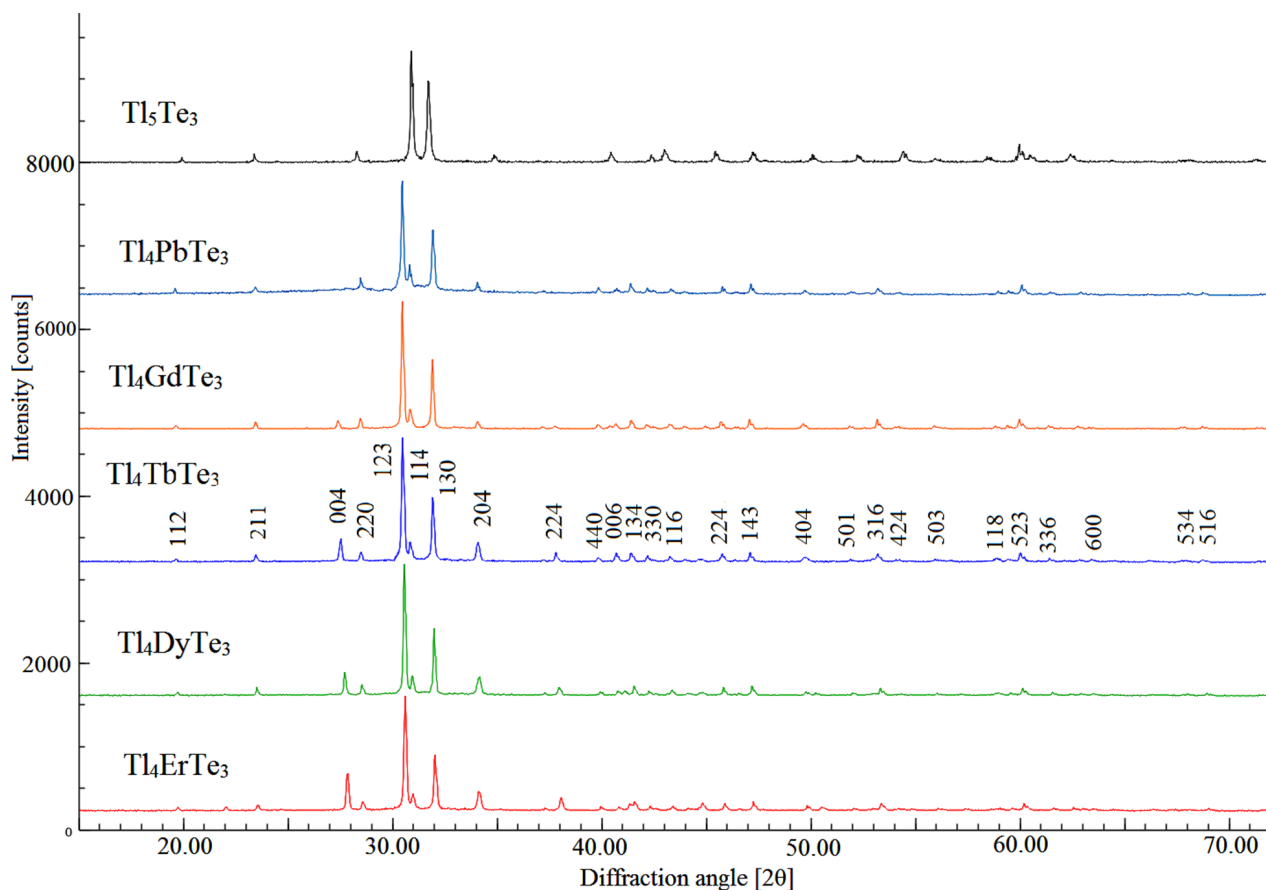


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы некоторых соединений типа Tl_4LnTe_3

Таблица. Кристаллографические параметры Tl_5Te_3 и его тройных структурных аналогов типа $Tl_4A^{IV}Te_3$

Фаза	Параметры тетрагональной решетки, Пр.гр. $I4/mcm$, $Z = 4$		Температуры плавления	Источник
	a , Å	c , Å		
Tl_5Te_3	8.930	12.598	725	[8]
Tl_4SnTe_3	8.820	13.010	823	[15]
Tl_4PbTe_3	8.841	13.056	893	[15]
Tl_4CuTe_3	8.929	12.603	–	[17]
Tl_4MoTe_3	8.930	12.575	–	[18]
Tl_4NdTe_3	8.8885(7)	13.0952(12)	775	наст. раб.
Tl_4SmTe_3	8.8752(6)	13.0784(11)	772	наст. раб.
Tl_4GdTe_3	8.8766(7)	13.0756(13)	770	[12]
Tl_4TbTe_3	8.8652(7)	13.0653(12)	768	наст. раб.
Tl_4DyTe_3	8.8588(7)	13.0524(16)	767	[12]
Tl_4ErTe_3	8.8421(6)	13.0334(11)	760	наст. раб.
Tl_4TmTe_3	8.8354(7)	13.015(15)	760	наст. раб.

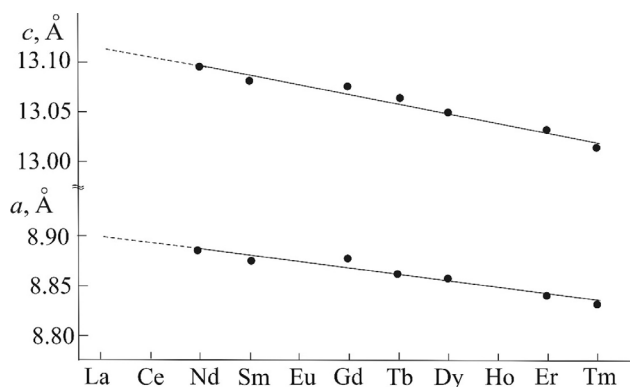


Рис. 3. Корреляция между параметрами кристаллической решетки соединений типа Tl_4LnTe_3 и порядковым номером лантаноида

жидкое состояние происходит при температурах выше 1300 К.

4. Заключение

В данной работе мы сообщаем о синтезе новых тройных соединений типа Tl_4LnTe_3 (Ln–Nd, Sm, Tb, Er, Tm) – структурных аналогов Tl_5Te_3 . Порошковые дифрактограммы всех синтезированных соединений полностью индентифицировались в тетрагональной структуре (Пр.гр. $I4/mcm$), рассчитаны параметры их кристаллических решеток. По данным ДТА установлено, что синтезированные соединения плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Выявлена корреляция между параметрами кристаллической решетки и порядковым номером лантаноида. Полученные новые соединения дополняют обширный класс соединений – структурных аналогов Tl_5Te_3 и представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы

Благодарность

Автор выражает благодарность член.-корр. НАН Азербайджана, проф. Магомеду Бабанлы и доц. Вагифу Гасымову за помощь при рентгеновском анализе и полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доноста (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Бергер Л. И., Прочухан В. Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М: «Металлургия»; 1968. 151 с.
2. Villars P, Prince A. Okamoto H. *Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set)*. Materials Park, OH: ASM International; 1995. 15000 p.
3. Tomashyk V. N. *Multinary Alloys Based on III-V Semiconductors*. CRC Press; 2018. 262 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429055348>
4. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S. et al. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703-1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
5. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl_5Te_3 structure. A Review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(13): 1703-1724 DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>
6. Asadov M. M., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria in the system Tl–Te. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1977;13(8): 1407–1410.
7. Okamoto H. Te–Tl (Tellurium-Thallium). *Journal of Phase Equilibria*. 2001;21(5): 501. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497100770339833>
8. Schewe I., Böttcher P., Schnering H. G. The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_5B_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989;188(3-4): 287-298. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.188.3-4.287>
9. Böttcher P., Doert Th., Druska Ch., Brandmüller S. Investigation on compounds with Cr_5B_3 and In_5Bi_3 structure types. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997;246(1-2): 209-215. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02455-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02455-3)
10. Имамалиева С. З., Садыгов Ф. М., Бабанлы М. Б. Новые теллуриды таллия-неодима. *Неорганические Материалы*. 2008;44(9): 1054-1057. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11035809>
11. Бабанлы М. Б., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Садыгов Ф. М. Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln–Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги Tl_5Te_3 . *Азербайджанский Химический Журнал*. 2009(1): 122-125.
12. Imamaliyeva S. Z., Tl_4GdTe_3 and Tl_4DyTe_3 – novel structural Tl_5Te_3 analogues. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21(3): 492-495. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.492-495>

13. Wacker K. Die kristalstrukturen von Tl_9SbSe_6 und Tl_9SbTe_6 . *Z. Kristallogr. Supple.* 1991;3: 281.
14. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathalliumhexatelluride $BiTl_9Te_6$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 95. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.95>
15. Bradtmöller S., Böttcher P. Darstellung und kristallostruktur von $SnTl_4Te_3$ und $PbTl_4Te_3$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1993;619(7): 1155-1160. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19936190702>
16. Ворошилов Ю. В., Гурзан М. И., Киш З. З., Лада Л. В. Фазовые равновесия в системе Tl-Pb-Te и кристаллическая структура соединений типа $Tl_4B^IVX_3$ и $Tl_9B^VX_6$. Неорганические Материалы. 1988;24: 1479-1484.
17. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of copper tetrathallium tritelluride, $CuTl_4Te_3$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 97. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.97>
18. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of molybdenum tetrathallium tritelluride, $MoTl_4Te_3$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* 1994;209(1): 75. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.75>
19. Бабанлы М. Б., Имамалиева С. З., Садыгов Ф. М. Новые теллуриды таллия с индием и золотом. Хим. Проблемы. 2009; 171-174.
20. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H. Enhanced thermoelectric properties of variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 . *Chemistry of Materials.* 2013;25(20): 4097-4104. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402593f>
21. Guo Q., Assoud A., Kleinke H. Improved bulk materials with thermoelectric figure of merit greater than 1: $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$ and $Tl_{10-x}Pb_xTe_6$. *Advanced Energy Materials.* 2014;4(14): 1400348-8. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400348>
22. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Schlender P., Kleinke H. Thermoelectric properties of $Tl_{10-x}Ln_xTe_6$, with $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er , and $0.25 < x < 1.32$. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013;549: 126-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.023>
23. Shi Y., Sturm C., Kleinke H. Chalcogenides as thermoelectric materials. *Journal of Solid State Chemistry.* 2019; 270: 273-279. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.049>
24. Piasecki M., Brik M. G., Barchiy I. E., Ozga K., Kityk I. V., El-Naggar A. M., Albassam A. A., Malakhovskaya T. A., Lakshminarayana G. Band structure, electronic and optical features of Tl_4SnX_3 ($X = S, Te$) ternary compounds for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds.* 2017;710: 600-607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
25. Reshak A. H., Alahmed Z. A., Barchiy I. E., Sabov M. Yu., Plucinski K. J., Kityk I. V., Fedorchuk A. O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of Tl_4PbX_3 ($X = Se$ or Te): experimental and theoretical investigations. *RSC Advances.* 2015;5(124): 102173-102181. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA20956K>
26. Malakhovskaya-Rosokha T. A., Filep M. J., Sabov M. Y., Barchiy I. E., Fedorchuk A. O., Plucinski K. J. IR operation by third harmonic generation of Tl_4PbTe_3 and Tl_4SnS_3 single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2013;24(7): 2410-2413. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1110-9>
27. Isaeva A., Schoenemann R., Doert T. Syntheses, crystal structure and magnetic properties of Tl_9RETe_6 ($RE = Ce, Sm, Gd$). *Crystals.* 2020;10(4): 277-11. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10040277>
28. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Dube P. A., Greedan J. E., Kleinke H. Magnetic properties of Tl_9LnTe_6 , $Ln = Ce, Pr, Tb$ and Sm . *Journal of Alloys and Compounds.* 2014;589: 389-392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229>
29. Arpino K. E., Wasser B. D., and McQueen T. M. Superconducting dome and crossover to an insulating state in $[Tl_4]Tl_{1-x}Sn_xTe_3$. *APL Materials.* 2015;3(4): 041507. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4913392>
30. Arpino K. E., Wallace D. C., Nie Y. F., Birol T., King P. D. C., Chatterjee S., Uchida M., Koohpayeh S. M., Wen J.-J., Page K., Fennie C. J., Shen K. M., McQueen T. M. Evidence for topologically protected surface states and a superconducting phase in $[Tl_4](Tl_{1-x}Sn_x)Te_3$ using photoemission, specific heat, and magnetization measurements, and density functional theory. *Physical Review Letters.* 2014;112(1): 017002-5. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.112.017002>
31. Niu C., Dai Y., Huang B. et al. Natural three-dimensional topological insulators in Tl_4PbTe_3 and Tl_4SnTe_3 . *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.* Dresden, Germany, 30 Mar 2014 - 4 Apr 2014.
32. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия-РЗЭ со структурой Tl_5Te_3 и многокомпонентных фаз на их основе. Конденсированные среды и межфазные границы. 2018;20(3): 332-347. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
33. Jia Y.Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry.* 1991;95(1): 184-187. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-X)

Информация об авторе

Самира Закир Имамалиева, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: samira9597a@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 29.09.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.11.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 532.135, 537.622, 546.05

Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$

© 2020 А. С. Корсакова^a, Д. А. Котиков^b, Ю. С. Гайдук^{b,✉}, В. В. Паньков^b

^aНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск 220006, Республика Беларусь

^bБелорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

Аннотация

Ферритмагнитные наночастицы используются в биотехнологии, например, как носители лекарств и биосенсоры, компоненты диагностических наборов, контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии, в катализе, в электронике, при изготовлении магнитных жидкостей, магнитореологических суспензий и других областях техники. Применение магнитных наночастиц требует высоких магнитных характеристик, в частности, больших значений величины намагниченности насыщения.

Цель работы – при комнатной температуре получить однофазные магнитные наночастицы твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$, исследовать зависимость изменения их структуры, морфологии и магнитных свойств от степени замещения для поиска диапазона составов с наибольшим значением намагниченности.

Методом соосаждения из водных растворов солей синтезирована серия порошков Mn-замещенного магнетита $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0 - 1.8$). С использованием методов магнитного анализа, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии исследованы его структурные и микроструктурные особенности, магнитные свойства.

Данные рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии подтверждают образование однофазных соединений со структурой кубической шпинели. Максимальный рост намагниченности насыщения по сравнению с незамещенным магнетитом обнаружен для состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ ($M_s = 68 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 300 К и $M_s = 85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 5 К), что связано с изменением катионного распределения в тетраэдрических и октаэдрических пустотах.

Предложен способ управления магнитными свойствами магнетита путем частичного замещения ионов железа в структуре магнетита марганцем. Установлена возможность влиять на намагниченность и коэрцитивную силу порошков путем изменения степени замещения, при этом максимальная намагниченность соответствует порошку состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$. Сравнительно высокие значения удельной намагниченности в сочетании с однородным размером наночастиц, полученным предложенным способом, могут представлять интерес для ряда приложений, в частности, получения магнитореологических жидкостей и формирования магнитоуправляемых капсул с целью адресной доставки лекарств и диагностики заболеваний в биологии и медицине (магнитная резонансная томография).

Ключевые слова: твердый раствор, магнитные наночастицы, шпинель, удельная намагниченность.

Для цитирования: Корсакова А. С., Котиков Д. А., Гайдук Ю. С., Паньков В. В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 466–472. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

For citation: Korsakova A. S., Kotsikau D. A., Haiduk Yu. S., Pankov V. V. Synthesis and physicochemical properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 466–472. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы получение наноматериалов стало популярной темой многих исследований. Особый интерес представляют магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [1]. Они используются в биотехнологии, например, как носители лекарств и биосенсоры, компоненты диагностических наборов, контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии, в катализе, в электронике, при изготовлении магнитных жидкостей, магнитореологических суспензий и других областях техники [2, 3]. Известно, что магнитные свойства нанобъектов уступают свойствам объёмных материалов, поэтому их применение требует высоких магнитных характеристик, в частности больших значений величины намагниченности насыщения. Магнетит как раз и является одним из самых лучших наноматериалов для этого. Вместе с тем, существует возможность увеличения намагниченности магнетита за счёт замещения его ионов двухвалентного железа на некоторые ионы переходных металлов. Так, например, ионы двухвалентного марганца обладают магнитным моментом $5\mu\text{B}$ и при замещении ионов двухвалентного железа в магнетите магнитный момент твердого раствора может увеличиваться.

В настоящее время существуют разнообразные методы получения наночастиц [1, 4–9]. Наиболее простым и удобным способом является метод соосаждения, который широко изучен и позволяет проводить синтез в отсутствие нагрева, а также применения инертной атмосферы. Высокая чувствительность метода к различным параметрам (характер осадителя, концентрации реагентов, температура синтеза, pH реакционной среды и т. д.), позволяет варьировать размер и свойства наноматериалов [1]. Кроме того он является экономичным простым и удобным в реализации, обладает большим потенциалом для крупномасштабных производств.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы при комнатной температуре получить однофазные магнитные наночастицы твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, исследовать зависимость изменения их структуры, морфологии и магнитных свойств от степени замещения для поиска диапазона составов с наибольшим значением намагниченности.

2. Экспериментальная часть

Твердые растворы состава $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8$) синтезированы ме-

тодом соосаждения при комнатной температуре из водных растворов неорганических солей соответствующих металлов. Исходные реагенты ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) брали в стехиометрическом соотношении ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ мол). Для части образцов стехиометрическое соотношение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} изменили на 5 % относительно суммарного химического количества катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . В качестве осадителя использовали раствор NaOH , взятый с 10 % избытком по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыточное количество NaOH подбирали таким образом, чтобы после сливания растворов значение pH реакционной смеси составляло ~ 11 . С целью возможного использования для получения магнитореологической суспензии образец с $x = 0.3$, обладающий наибольшей удельной намагниченностью насыщения, подвергли термической обработке на воздухе на протяжении 2 ч при 300°C и последующему вибропомолу (30 мин).

Спектры РФА порошков записывали на дифрактометре ДРОН-3.0 ($\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, 1.78897 \AA) в интервале углов $2\theta = 6 - 80^\circ$. Определение фазового состояния вещества проводилось сравнением индивидуальных характеристик рефлексов (углов дифракции и их интенсивности) со справочными данными магнетита Fe_3O_4 (JCPDS 88-0315, $a = 8.3752 \text{ \AA}$), и MnFe_2O_4 (JCPDS 74-2403, $a = 8.511 \text{ \AA}$). Для расчета среднего размера частиц по данным рентгенограмм использовали формулу Шеррера.

Микроструктуру образцов изучали при помощи просвечивающих электронных микроскопов LEO 1420 и HitachiH-800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (ThermoNicolet) в области $\nu = 4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Запись спектров осуществляли методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

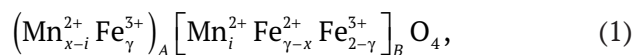
Исследования магнитных характеристик проводилось с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, на котором были записаны петли гистерезиса при 5 и 300 К, $B_{\text{max}} = 8 \text{ Тл}$.

3. Результаты и обсуждение

Шпинельная структура магнетита, легированного марганцем, может быть как кубической так и тетрагональной в зависимости от степени замещения. Незамещенный марганцем магнетит ($x = 0$) относится к кубической сингонии, в то время как Mn_3O_4 – к тетрагональной [10].

При переходе от Fe_3O_4 к Mn_3O_4 изменяется степень обращенности кристаллической структуры: магнетит – обращенная шпинель, тогда как Mn_3O_4 – нормальная шпинель [7].

Предполагают [11], что такой структурный переход вызван изменением распределения катионов по пустотам. Для $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в общем виде катионное распределение можно представить следующим образом:



где x – степень замещения в твердом растворе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (суммарное количество ионов Mn^{2+}); i – доля ионов Mn^{2+} в октаэдрических пустотах; γ – степень обращенности кристаллической решетки.

Известно, что стехиометрический феррит марганца $MnFe_2O_4$ имеет $\gamma = 0.2$, где 80 % ионов Mn^{2+} располагаются в тетраэдрических позициях [11].

Рентгенограммы порошкообразных твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$, представленные на рис. 1, имеют схожий вид и содержат широкие рефлексы. Все синтезированные составы $Mn_xFe_{3-x}O_4$ имеют структуру кубической шпинели, что характерно для индивидуального магнетита. На-

личие широких рефлексов дифракционных отражений может быть обусловлено низкой степенью кристалличности структуры. Для $Mn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 1.0$ методика синтеза была изменена (стехиометрическое соотношение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} изменили на 5 %) во избежание образования фазы $\alpha-Fe_2O_3$ в образцах с высоким содержанием марганца ($x > 1.0$).

На рентгенограмме образца с $x > 1.8$ несмотря на малую интенсивность рефлексов, был зафиксирован рефлекс при $2\theta = 41.2$, который, предположительно, соответствует дифракционному отражению для шпинели с индексом (311) максимальной интенсивности. Рентгеноаморфное состояние для этого состава может указывать на сильное искажение кристаллической решетки шпинели из-за большого количества ионов марганца [12], то есть на постепенный структурный переход кубической шпинели. Установлено, что с увеличением степени замещения предсказуемо линейно возрастает как значение параметра элементарной ячейки, так и её объем. Поскольку ионный радиус Mn^{2+} превышает ионные радиусы как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} вне зависимости от координационного окружения, то введение в кристаллическую решетку ионов

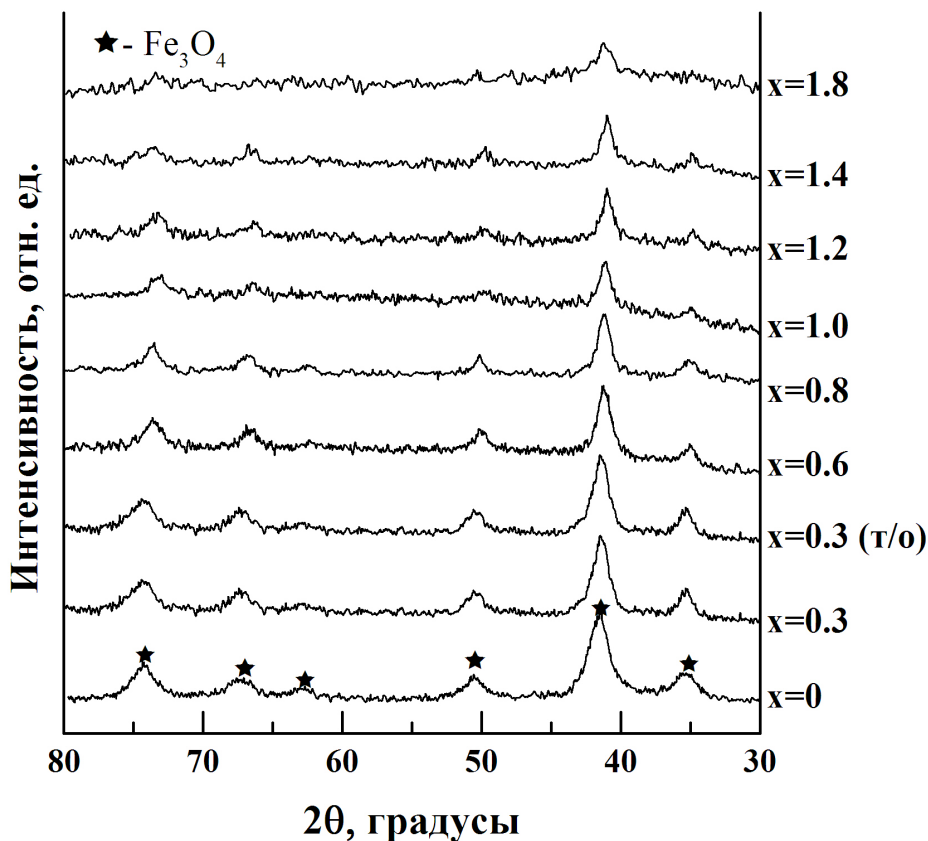


Рис. 1. Спектры РФА порошков $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1.8$)

марганца неизбежно приводит к увеличению параметра и объема элементарной кристаллической решетки. По этой же причине рефлексы с соответствующими индексами Миллера смещаются в область меньших углов при увеличении количества марганца в образце.

Расчитанные значения постоянной решетки порошков с большим содержанием марганца меньше литературных данных. Расхождение в результатах может быть обусловлено тем, что на стадии роста наночастиц в щелочной среде в присутствии кислорода воздуха старение магнетита Fe_3O_4 до маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с меньшим значением постоянной решетки (JCPDS 39-1346, $a = 8.3515 \text{ \AA}$) протекает довольно легко [13, 14].

Средний размер кристаллитов с увеличением степени замещения возрастает немонотонно. Такое отличие в размерах может свидетельствовать о разной скорости протекания гидролиза $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и их сильной конкуренции во время образования наночастиц различного состава.

Плотность дислокаций и количество микронапряжений в твердых растворах уменьшается схоже и немонотонно. Известно, что микронапряжения играют ключевую роль в росте кристаллов. Они предотвращают процесс роста кристаллов, тем самым влияют на размер образующихся частиц [15]. Если сравнить кривые изменения размера частиц и микронапряжений, то можно заметить, что они являются зеркальным отражением друг друга.

На рис. 2 представлены ПЭМ-микротографии ряда полученных методом соосаждения образцов. Во всех случаях формировались наноразмерные частицы близкой к сферической форме. Средний размер частиц для состава $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ составил 9 нм, для $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ –

11 нм, для MnFe_2O_4 – 15 нм. Полученные результаты хорошо согласуются со средними размерами кристаллитов, рассчитанными по рентгенограммам соответствующих образцов. С увеличением содержания марганца в твердом растворе $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ диаметр наночастиц растет. В случае образца, обожженного при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2в), явно наблюдается появление огранки у наночастиц с увеличением их кристалличности при сохранении приблизительно тех же размеров, что и у не обожженных частиц.

Для шпинельных структур характеристические линии ИК-спектров, свидетельствующие о наличии структурных изменений, относятся к колебаниям связей М–О и М–О–Н. Изменение ионного окружения Fe^{3+} путем введения в кристаллическую решетку магнетита двухзарядных ионов с большими радиусами приводит к искажению симметрии координационного окружения Fe^{3+} или изменению силовой постоянной связи Fe–O. Поэтому на ИК-спектрах (рис. 3) можно наблюдать расщепление или искажение формы линий характеристических колебаний связи Fe–O. В случае равномерного распределения ионов марганца и железа в кристаллической решетке шпинели, как правило, наблюдается только смещение максимумов полос поглощения характеристических колебаний, а появление дополнительных пиков указывает на присутствие другой фазы.

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 3, подтверждают формирование шпинельной структуры для всех составов.

Характеристические частоты ν_1 ($\approx 560 \text{ см}^{-1}$) и ν_2 ($\approx 430 \text{ см}^{-1}$), относящиеся к валентным колебаниям Me–O в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, смешаются в область меньших частот при введении катионов Mn^{2+} . Это обусловлено наличием комбинированных полос колебаний

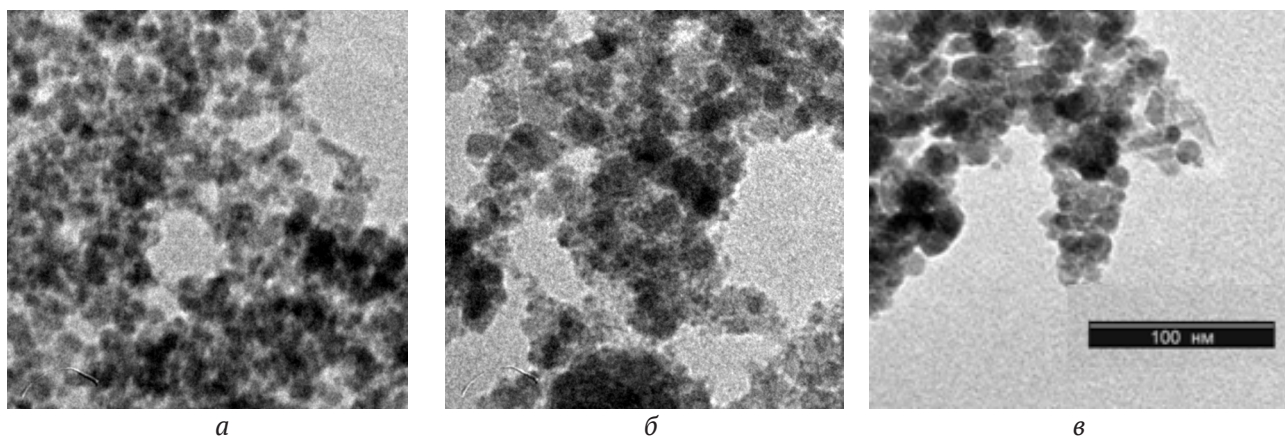


Рис. 2. ПЭМ-снимки порошка $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: а) $x = 0.3$; б) $x = 1.0$; в) $x = 0.3$ (отжиг $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч)

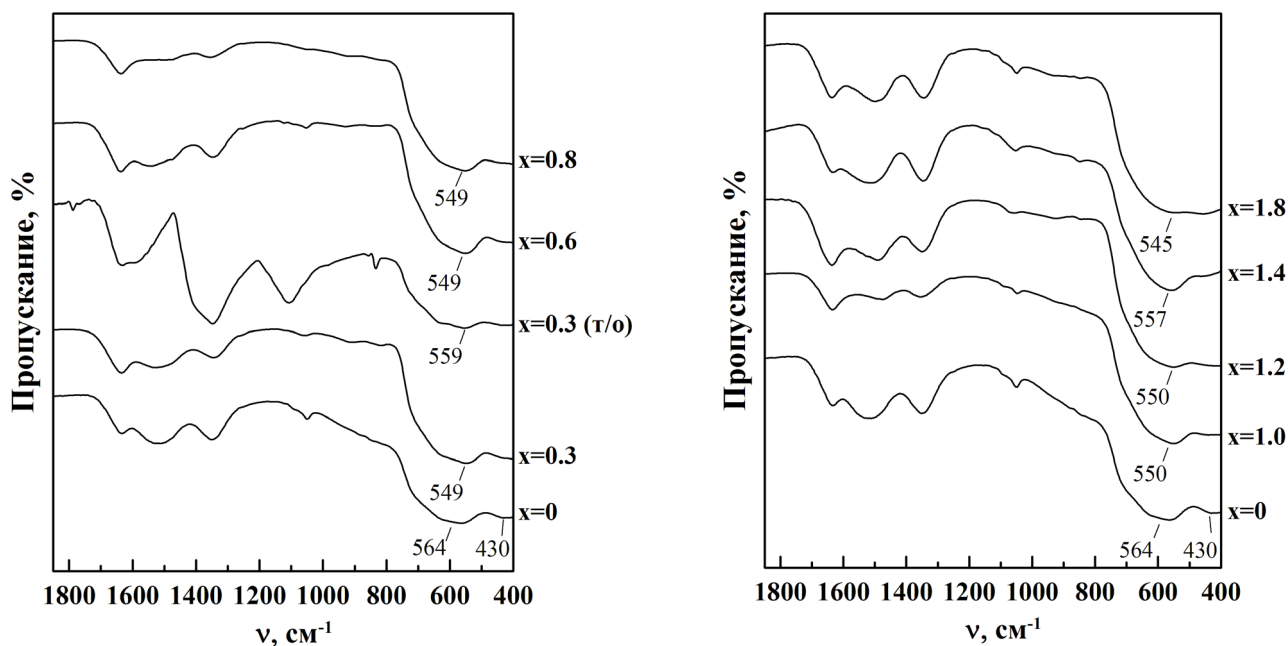


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1.8$), т/о – порошок после отжига 300 °С, 2 ч

валентных связей Fe–O в октаэдрических позициях с ионами Mn^{2+} в ближайшем координационном окружении: Fe–O–Mn, что приводит к увеличению длины связи ($l_{Mn-O} > l_{Fe-O}$) и изменению величины силовой постоянной.

Для образцов с большим содержанием марганца ($x > 1.2$), а также у образца с $x = 0.3$ (т/о) обнаружена полоса при 848.57 cm^{-1} низкой интенсивности, характерная для индивидуально оксида $\alpha-Fe_2O_3$, фаза которого для этих образцов не была идентифицирована методом РФА.

Магнитные свойства наночастиц $Mn_xFe_{3-x}O_4$ проанализированы на основе экспериментальных данных об их удельной намагнитченности и коэрцитивной силе в диапазоне температур от 5 до 300 К. Отметим, что кривые намагничивания и размагничивания при комнатной температуре практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии гистерезиса и коэрцитивной силы, а также указывает на суперпарамагнитное состояние наночастиц (рис. 4а). В тоже время образец $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ специально обожженный при 300 °С

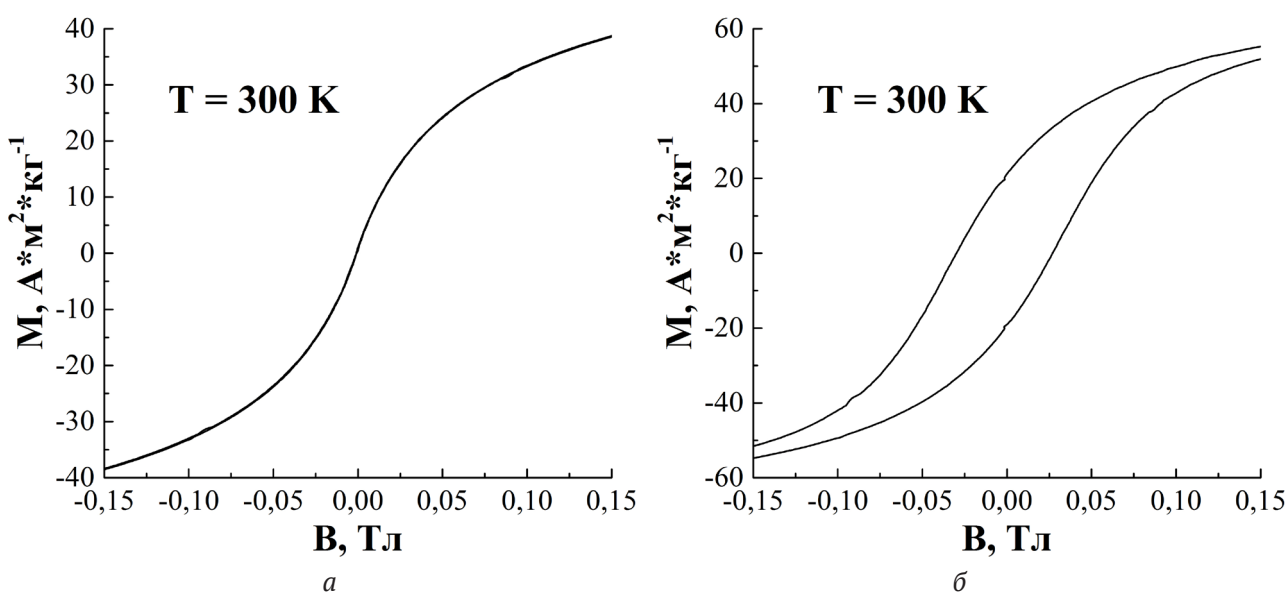


Рис. 4. Кривые удельной намагнитченности насыщения образца $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ при 300 К (а) и образца $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (обжиг 300 °С, 2 ч) при 300 К (б)

в течение 2 ч имеет коэрцитивную силу ~ 120 Ое (рис. 4б). Таким образом, термообработка приводит к дальнейшему развитию процесса кристаллизации и увеличению константы анизотропии.

Магнитные свойства твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ напрямую связаны с распределением катионов в шпинельной структуре [7]. Это распределение носит смешанный характер, то есть ионы марганца располагаются и в тетра- и в октаэдрических пустотах кристаллической решетки. Например, для феррита марганца оно будет $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$.

Установлено, что изменение намагниченности насыщения с увеличением содержания марганца в $Mn_xFe_{3-x}O_4$ носит нелинейный характер. Намагниченность вначале растет с увеличением доли марганца в твердом растворе, достигает максимума для состава $Mn_{0,5}Fe_{2,7}O_4$ и снова уменьшается (рис. 5).

Такая зависимость обусловлена тем, что величина магнитного момента для иона Mn^{2+} (5 μB) с пятью неспаренными электронами больше, чем аналогичная величина для иона Fe^{2+} (4 μB). Поэтому при замещении в октаэдрической подрешетке ионов Fe^{2+} на Mn^{2+} должно происходить увеличение намагниченности. При этом намагниченность насыщения будет определяться, главным образом, сверхобменным взаимодействием ионов в А и В подрешетках и описываться формулой:

$$\mu_{\text{теор}} = \mu_B - \mu_A, \quad 2$$

где μ_A и μ_B – магнитные моменты катионов находящихся в А- и В-пустотах соответственно.

При дальнейшем увеличении количества ионов марганца в $Mn_xFe_{3-x}O_4$, к тому же при их окислении до Mn^{3+} , последние начнут активно занимать В-пустоты в кристаллической решетке. И так как $Fe^{3+} = (5 \mu B)$, а $Mn^{3+} = (4 \mu B)$ сверхобменное взаимодействие ионов в А и В подрешетках ослабнет, что, в свою очередь, приводит к уменьшению величины намагниченности насыщения $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

4. Выводы

Таким образом, в ходе проведенного исследования разработаны условия синтеза, позволяющие получать однофазные наночастицы магнетита, легированного марганцем, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Концентрационные пределы, в которых твердые растворы оксидов железа и марганца имеют структуру кубической шпинели лежат в диапазоне $0 < x < 1,8$.

Установлено, что изменение намагниченности насыщения с увеличением содержания

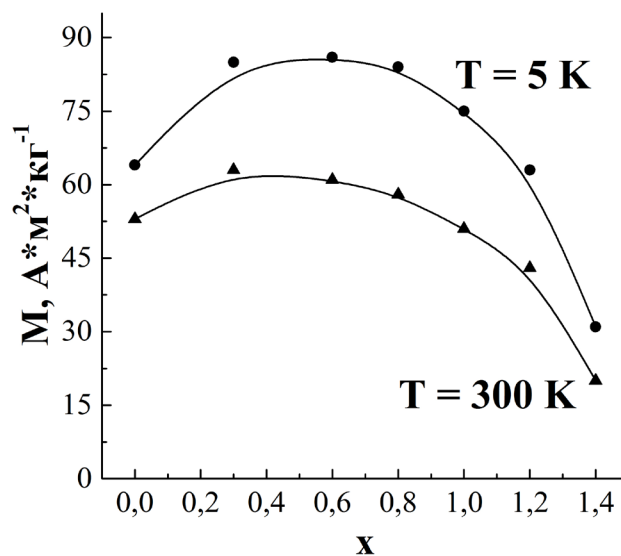


Рис. 5. Удельная намагниченность твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в зависимости от состава

оксида марганца в твердом растворе носит нелинейный характер с максимальным значением намагниченности насыщения ($68 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 300 К и $85 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 5 К) для состава $Mn_{0,5}Fe_{2,7}O_4$. Минимальный размер частиц (9 нм) характерен для состава $Mn_{0,5}Fe_{2,7}O_4$.

Разработанные частицы перспективны для контрастных агентов в МРТ диагностике и компонентов магнитореологических жидкостей, а также для получения магнитореологических жидкостей и формирования магнитоуправляемых капсул с целью адресной доставки лекарств.

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. Губин С. Г., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005;74(6): 539–574. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9085819>
2. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D., Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*. 2003;423(6943): 850–853. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature01687>
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. Mathew D. S., Juang R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2007;129(1–3): 51–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
5. Rewatkar K. G. Magnetic nanoparticles: synthesis and properties. *Solid State Phenomena*. 2016;241: 177–201. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.241.177>
6. Tartaj P., Morales M. P., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carreño T., Serna C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003;36(13): 182–197. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>
7. Вест А. *Химия твердого тела. Теория и приложения*: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 558 с.
8. *Справочник химика: В 6 т. 2-е изд. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника* / [Гл. ред. Б. П. Никольский]. М. – Л.: Госхимиздат; 1963. Т. 1. 1071 с.
9. Журавлев Г. И. *Химия и технология ферритов*. Л.: Химия; 1970. с. 192.
10. Mason V. Mineralogical aspects of the system $FeO-Fe_2O_3-MnO-Mn_2O_3$. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1943;65(2): 97–180. DOI: <https://doi.org/10.1080/11035894309447142>
11. Guillemet-Fritsch S., Navrotsky A., Tailhades Ph., Coradin H., Wang M. Thermochemistry of iron manganese oxide spinels. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(1):106–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.031>
12. Ortega D. Structure and magnetism in magnetic nanoparticles. In: *Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications*. Boca Raton: CRC Press; 2012. p. 3–72. DOI: <https://doi.org/10.1201/b11760-3>
13. Kodama T., Ookubo M., Miura S., Kitayama Y. Synthesis and characterization of ultrafine Mn(II)-bearing ferrite of type $Mn_xFe_{3-x}O_4$ by coprecipitation. *Materials Research Bulletin*. 1996;31(12): 1501–1512. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(96\)00146-8](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(96)00146-8)
14. Al-Rashdi K. S., Widatallah H., Al Ma'Mari F., Cespedes O., Elzain M., Al-Rawas A., Gismelseed A., Yousif A. Structural and mossbauer studies of nanocrystalline Mn^{2+} doped Fe_3O_4 particles. *Hyperfine Interact.* 2018;239(1): 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-017-1476-9>
15. Modaresi N., Afzalzadeh R., Aslibeiki B., Kameli P. Competition between the Impact of cation distribution and crystallite size on properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles synthesized at room temperature. *Ceramics International*. 2017;43(17): 15381–15391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.079>

Информация об авторах

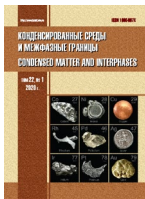
Корсакова Алина Сергеевна, стажёр, м. н. с., Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь; e-mail: korsakova@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8898-4726>.

Котиков Дмитрий Анатольевич, к. х. н., доцент, доцент Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь; e-mail: kot-sikau@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>.

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>.

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь; 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.2020.22/3059>

Поступила в редакцию 23.09.2020

Принята к публикации 08.10.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 691.32:544.774

Развитие представлений о реологическом поведении строительных смесей с учетом фрактально-кластерных процессов при их структурообразовании

© 2020 А. А. Леденев^a, В. Т. Перцев^b, О. Б. Рудаков^b, Д. Е. Барабаш^a

^aВоенный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж), ул. Ст. Большевиков, 54а, Воронеж 394064, Российская Федерация

^bВоронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

Развитие теоретических представлений о механизме реологического поведения строительных смесей и экспериментальная оценка реологических свойств является актуальным направлением физико-химических исследований материалов. Для оценки изменений реологических свойств при варьировании состава компонентов строительных смесей важным является применение количественных показателей, характеризующих микроструктуру смесей. Выявление закономерностей формирования гетерогенных микроструктур позволяет оценить их взаимосвязь с реологическими свойствами строительных смесей на макроуровне. Целью работы является обсуждение итогов реализации методологических подходов, теоретического моделирования и экспериментальной оценки количественных показателей реологических свойств типичных строительных смесей.

Методология экспериментальных исследований основана на оценке реологических свойств гетерогенных дисперсных систем (ГДС) с учетом фрактально-кластерных проявлений в их микрогетерогенной составляющей. Эксперимент проводили на модельных ГДС, содержащих компоненты строительных смесей. Реологические свойства определяли методом ротационной вискозиметрии при варьировании составов ГДС. Для количественной оценки структурно-реологических свойств и выявления закономерностей их изменения от состава смесей применяли показатель фрактальности D , который определяли методом математического моделирования.

Проанализированы модельные представления о реологическом поведении строительных смесей. Показано, что имеющиеся реологические модели упруго-вязко-пластичной среды не дают полного описания процессов формирования и разрушения микроструктуры концентрированных ГДС – строительных смесей. Проведена экспериментальная оценка влияния свойств частиц твердой фазы на изменение структурно-реологических характеристик ГДС с учетом фрактально-кластерных принципов их структурообразования.

Уточнены представления о механизме реологического поведения строительных смесей, в которых учтены процессы формирования и разрушения фрактально-кластерных образований в микроструктуре ГДС. Показано, что показатель фрактальности D может выступать в качестве одной из количественных характеристик структурно-реологических свойств. Установлена взаимосвязь фрактальности D с другими экспериментальными реологическими характеристиками – предельным напряжением сдвига и эффективной вязкостью. Полученные результаты могут использоваться для регулирования реологических свойств и оптимизации технологических процессов производства строительных материалов и изделий.

Ключевые слова: гетерогенные дисперсные системы, реологические свойства, строительные смеси, моделирование, фрактально-кластерные структуры.

✉ Леденев Андрей Александрович, e-mail: ledenoff@mail.ru

✉ Рудаков Олег Борисович, e-mail: robi57@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Барабаш Д. Е. Развитие представлений о реологическом поведении строительных смесей с учетом фрактально-кластерных процессов при их структурообразовании. Конденсированные среды и межфазные границы. 2020;22(4): 473–480. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3059>

For citation: Ledenev A. A., Pertsev V. T., Rudakov O. B., Barabash D. E. Development of ideas about the rheological behaviour of building mixtures taking into account fractal-cluster processes in their structure formation. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* = *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 473–480. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3059>

1. Введение

Определение реологических свойств является важной задачей при проведении физико-химических исследований структуры строительных материалов. От реологических свойств зависят параметры технологических процессов в строительной индустрии. Так, для растворных и бетонных смесей их реологические свойства определяют условия технологии перемешивания, транспортирования, формования и уплотнения, они в конечном итоге влияют на физико-технические характеристики готовых изделий и конструкций [1–21].

В настоящее время при производстве строительных растворов и бетонов расширяется ассортимент и компонентный состав сырьевых материалов с повышенной дисперсностью и концентрацией твердой фазы. Применяются многокомпонентные составы с тонкомолотыми минеральными добавками, поверхностно-активными веществами, органоминеральными добавками, наноразмерными частицами и др. [2–19]. Нашли применение высокоподвижные и самоуплотняющиеся смеси с такими реологическими характеристиками, которые обеспечивают сохранение структуры при транспортировании и в тоже время высокую текучесть при формовании изделий [2, 3, 9–11]. Рассматриваемые смеси являются многокомпонентными, многофазными гетерогенными дисперсно-зернистыми системами. Сложность исследования их структуры предопределяет применение эмпирических подходов, основанных на варьировании рецептурно-технологических факторов и оценке изменения реологических свойств без учета внутренних сил и межфазных взаимодействий. Для изучения взаимосвязи структуры и свойств эффективным является реализация методологического подхода, основанного на моделировании структуры в виде многоуровневой иерархической системы. Такой подход позволяет описать процессы и явления, реализующиеся на различных масштабных уровнях и этапах формирования структуры бетонов. На раннем этапе коагуляционного структурообразования в масштабе коллоидных и микрогетерогенных частиц на микро- и мезоуровнях структуры бетонных смесей (10^{-8} – 10^{-3} м) проявляются внутренние силы.

В такой системе на границе раздела и в объеме фаз «дисперсная фаза – дисперсионная среда» определяющими являются физико-химические процессы межчастичного и межфазного взаимодействия. В результате проявления молекулярно-электростатических и капиллярно-пленочных сил характерным является формирование фрактально-кластерных структур, самоподобных на различных масштабных уровнях [22].

Формирование и разрушение агрегированных фрактально-кластерных структур оказывает существенное влияние на проявление внутри- и межпоточных взаимодействий, характеризующихся изменением реологических свойств [22]. Это предопределяет необходимость исследований и разработок, направленных на развитие положений реологии концентрированных смесей. Для рассматриваемых систем проявление реологических свойств зависит от дисперсности частиц твердой фазы, формы частиц и шероховатости поверхности, концентрации твердой фазы и др. Выявление закономерностей формирования фрактально-кластерных образований позволяет оценить взаимосвязь структурных изменений со свойствами дисперсий. При этом важную роль играет применение количественной оценки структурно-реологических свойств с учетом фрактально-кластерных проявлений и зависимость их изменения от свойств частиц твердой фазы.

Для анализа сложных для непосредственного наблюдения самоорганизующихся процессов необходима реализация новых научно-практических подходов. Одним из таких подходов, по нашему мнению, является оценка реологических свойств строительных смесей с учетом характерных фрактально-кластерных проявлений на микрогетерогенном уровне. Комплексное применение теоретических положений реологии гетерогенных дисперсных систем, фрактальной геометрии, статистической физики, а также математического моделирования становится эффективной методологией в расширении представлений о процессах формирования и разрушения структуры строительных материалов на микроуровне.

Таким образом, целью работы является реализация методологических подходов моделирования и экспериментальной оценки реологиче-

ских свойств строительных многокомпонентных смесей – минеральных паст, содержащих частицы твердой фазы различной природы, с применением количественных показателей, характеризующих процессы структурообразования, состав и свойства компонентов смесей.

2. Экспериментальная часть

Как известно, классические модели реологического поведения ГДС, в том числе многокомпонентных строительных смесей, разработаны для однородных моделей механики сплошных систем – модель Кельвина, Бингама, Ньютона и др. [23–25].

Реологическое поведение рассматриваемых систем может быть описано следующим уравнением [1, 22–25]

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\epsilon}^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига; τ_0 – предельное напряжение сдвига; η – эффективная вязкость; $\dot{\epsilon}^n$ – градиент скорости сдвига; n – показатель псевдопластичности.

Применяемые экспериментальные методы, в которых моделируется реологическое поведение строительных смесей, основаны на определении предельного напряжения сдвига τ_0 , эффективной вязкости η или комбинации данных величин [22, 26]. Эти интегральные показатели, позволяющие проводить косвенные оценки вязкоупругих характеристик строительных смесей, не достаточны для полного представления о формировании и разрушении структуры смешанных материалов. При внешних интенсивных воздействиях на дисперсии в виде паст, суспензий, пен, гелей, отдельные структурные элементы смесей, которыми являются частицы и агрегаты дисперсной фазы различной концентрации и формы, претерпевают изменения за счет переориентации, дезагрегации и др. (рис. 1) [25].

Для растворных и бетонных строительных смесей сложность экспериментальной оценки реологических свойств в методологическом отношении обусловлена структурной неоднородностью. Это связано с совмещением грубодисперсных компонентов – мелкого и крупного заполнителей, а также микрогетерогенных составляющих – вяжущего вещества, тонкодисперсных добавок. Проявление реологических свойств во многом связано с процессами формирования агрегированных фрактально-кластерных систем в микроструктуре смесей. Для исследуемых систем, существующие теоретические положения и модели являются неприменимыми для исчерпывающего описания процессов формирования и разрушения микроструктуры концентрированных обводненных дисперсных систем и смесей.

Исходя из теоретических положений [27], модель проявления реологических свойств обводненных концентрированных ГДС представлена на рис. 2. Согласно модели при напряжениях больших τ_0 , сформированная структура дисперсии в виде перколяционного фрактального кластера, разрушается на отдельные агрегаты, это сопровождается снижением эффективной вязкости η (рис. 2а, т. 1 – т. 2). Участок т. 2 – т. 3 рис. 2а соответствует разрушению межагрегатных связей, эффективная вязкость минимальна η_{\min} . С увеличением напряжений происходит полный разрыв связей, с формированием более мелких кластеров и отдельных частиц, это приводит к повышению внутреннего трения и увеличению вязкости (рис. 2а, т. 3 – т. 4). Последующее увеличение напряжений вновь приводит к снижению вязкости за счет разрыва сплошности внутри системы (рис. 2а, т. 4 – т. 5). На основании изложенных особенностей проявления свойств в микрогетерогенной составляющей важным является получение количественной оценки структурно-реологических характеристик смесей.

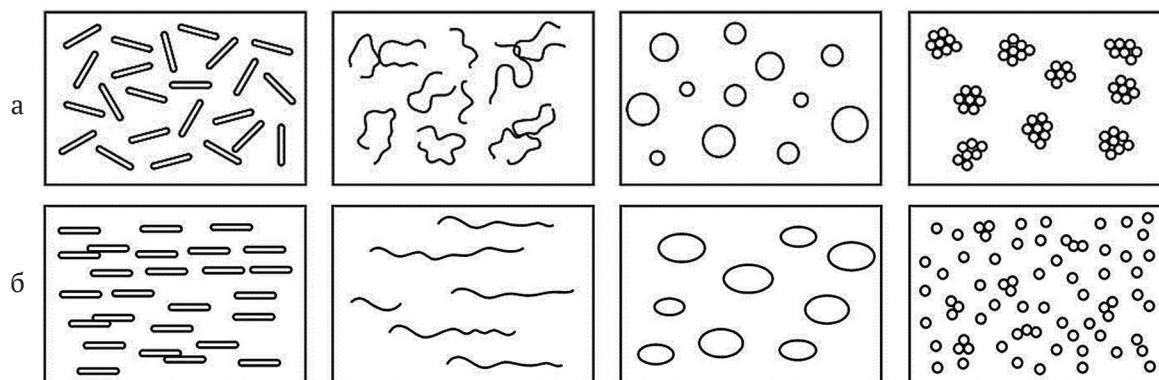


Рис. 1. Схемы моделей структуры дисперсных систем без сдвига (а) и изменения структуры при сдвиговых напряжениях (б)

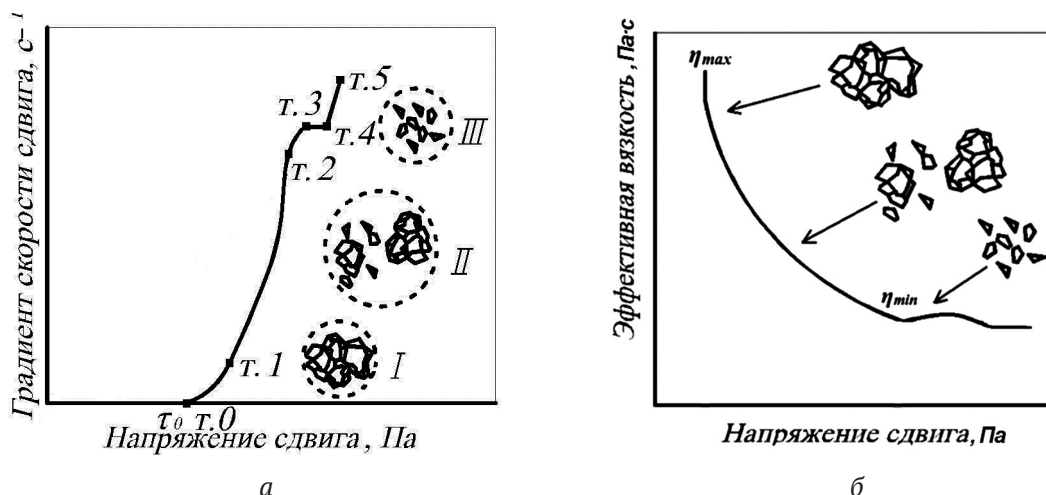


Рис. 2. Модельные реологические кривые дисперсных систем в виде зависимости градиента скорости сдвига (а) и эффективной вязкости (б) от напряжения сдвига

Эксперимент проводили на модельных ГДС – минеральных пастах, содержащих частицы твердой фазы различной природы, являющиеся компонентами типичных строительных смесей. Исследовали ГДС «цемент – вода», «песок – вода», «известняк – вода», «зола – вода». Дисперсность частиц твердой фазы составляла 300, 500, 700 м²/кг. Реологические свойства определяли с помощью метода ротационной вискозиметрии. Оценивали зависимости градиента скорости сдвига и эффективной вязкости от напряжения сдвига при варьировании составов модельных ГДС.

Для количественной оценки структурно-реологических свойств с учетом фрактально-кластерных проявлений применяли функцию [28, 29]

$$\frac{\eta(\varphi, \tau)}{\eta_0} = \frac{1 - \varphi_A}{(1 - \varphi_A / \varphi^*)}, \quad \varphi_A \approx \varphi \left[1 + \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^{1/2} \right]^{3-D}, \quad (2)$$

где $\eta(\varphi, \tau)$ – эффективная вязкость; η_0 – вязкость жидкой фазы; φ_A – эффективная концентрация кластеров; τ_0 – предельное напряжение сдвига; τ – напряжение сдвига; φ – концентрация твердой фазы; φ^* – критическая концентрация кластеров; D – показатель фрактальной размерности.

Оценку формирующихся структур осуществляли по показателю фрактальной размерности D , который характеризует свойства самоподобия неоднородных, неупорядоченных объектов и систем [22]. В работе показатель D рассчитывали в ходе численного моделирования в математической программе Maple [29]. Сущность моделирования заключалась в решении математического уравнения (2) по экспериментальным данным:

$$\eta = f(\tau) \quad (3)$$

где η – эффективная вязкость; τ – напряжение сдвига.

В ходе моделирования строили графическую зависимость (рис. 3) (Fig. 3), которая при адекватном решении уравнения (2) соответствовала экспериментальной кривой.

Применение методики математического моделирования с расчетом показателя фрактальности D направлено на развитие представлений о процессах формирования агрегированных фрактальных структур обводненных дисперсий. Изучение величин D позволяет количественно охарактеризовать влияние свойств частиц твердой фазы на структурно-реологические параметры дисперсных систем.

Оптические исследования структуры обводненных дисперсных систем осуществляли с

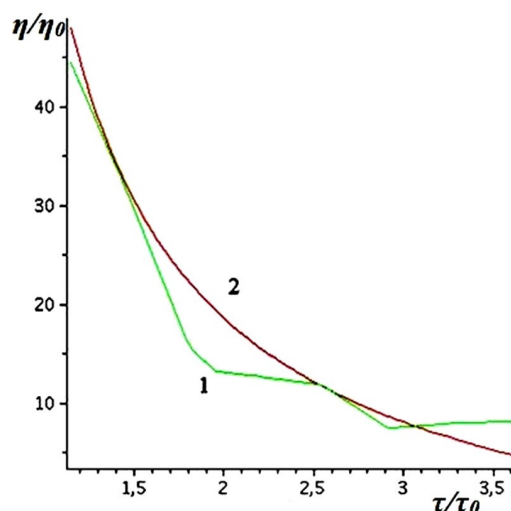


Рис. 3. Фрагмент построения реологических кривых в программе Maple: 1 – экспериментальная кривая; 2 – кривая, построенная при решении математического уравнения

помощью микроскопа Biolam D-12 (Ломо, Россия), совмещенного с цифровым фотоаппаратом (Olympus SP-500 UZ с компьютерным управлением). В качестве источника света в микроскопе использовали красный светодиод. Установка позволяла получить изображение разрешением до 300 пикс/дюйм с четким контуром при увеличении в 10 раз. Величину фрактальности D определяли с применением вышеописанной математической модели в программе Maple [29].

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты исследования согласуются с известными теоретическими представлениями о механизме реологического поведения концентрированных ГДС (рис. 4). Выявлено наличие участков (рис. 4а, т. 2 – т. 3) с минимальной вязкостью, наблюдается увеличение вязкости при высоких напряжениях сдвига т. 3 – т. 4, с последующим ее снижением при разрыве сплошности системы т. 4 – т. 5. С практической точки зрения важно отметить, что иногда раннее проявление участка с увеличением вязкости (рис. 4а, т. 3 – т. 4) при высоких напряжениях сдвига в ходе технологических процессов,

не позволяет реализоваться участку соответствующему максимальному разжижению смесей.

Отмеченные особенности проявления реологических свойств исследованных дисперсий являются следствием гидродинамических свойств частиц и обусловлены процессами формирования и разрушения агрегированной фрактально-кластерной структуры. Это объяснение подтверждается результатами оптических исследований структуры дисперсной системы (рис. 5).

В ходе анализа и обобщения экспериментальных данных проведена оценка влияния свойств частиц твердой фазы на изменение структурно-реологических характеристик дисперсных систем. Из полученных данных (рис. 4, табл. 1) видно, что на основные реологические свойства ГДС значительное влияние оказывает вид и природа частиц твердой фазы. Предельное напряжение сдвига τ_0 варьируется в диапазоне от 26 Па (для системы «известняк – вода») до 466 Па (для системы «зола – вода»). Минимальная эффективная вязкость η_{\min} для данных систем меняется от 7 Па·с до 38 Па·с.

Установлена взаимосвязь величин фрактальности D с экспериментальными интегральными

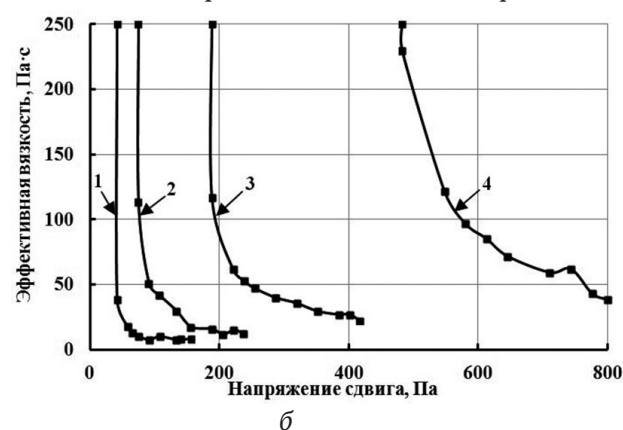
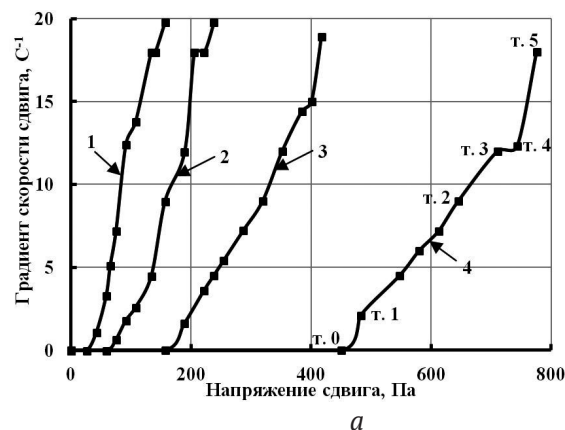


Рис. 4. Экспериментальные реологические кривые дисперсных систем в виде зависимости градиента скорости сдвига (а) и эффективной вязкости (б) от напряжения сдвига (водотвердое отношение 0,32, $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$)

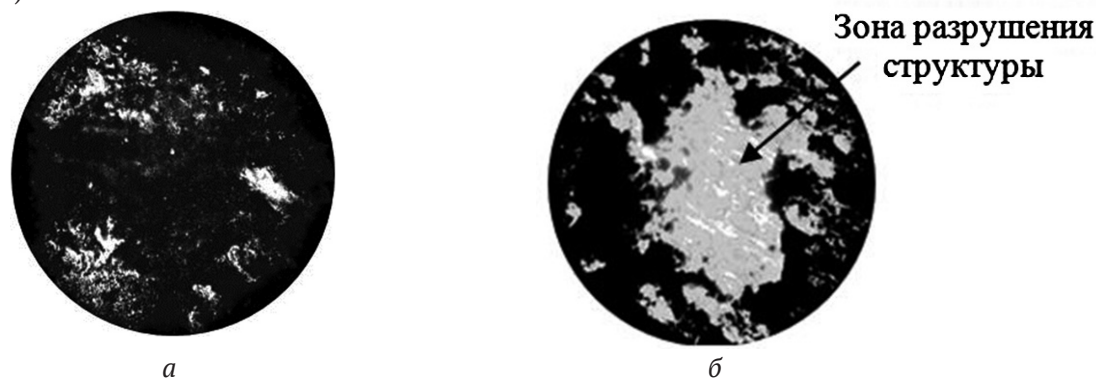


Рис. 5. Изменение структуры дисперсной системы «песок–вода» при сдвиговом воздействии $\times 10$ (водотвердое отношение 0,32, дисперсность $500 \text{ м}^2/\text{кг}$): а) система без сдвига; б) система после сдвига

характеристиками – предельным напряжением сдвига τ_0 и эффективной вязкостью η_{min} (табл. 1). Показано, что для исследованных систем с увеличением τ_0 и η_{min} отмечается снижение показателя фрактальности D . Можно предположить, что наблюдаемые взаимосвязи обусловлены свойствами частиц твердой фазы. В исследованиях [28–30] показано, частицы золы характеризуются более развитой и шероховатой внешней и внутренней поверхностью, по сравнению с другими изученными частицами. Это способствует формированию дисперсной системы с более разветвленной фрактально-кластерной структурой, в которой проявление внутренних сил обеспечивает наибольшие значения τ_0 и η_{min} с наименьшим показателем фрактальности $D = 2.31$.

Оценку влияния дисперсности частиц твердой фазы на изменение структурно-реологиче-

ских свойств проводили на примере системы «песок – вода», при постоянном водотвердом отношении $V/T = 0.28$ (рис. 6, табл. 2).

Как и предполагалось, при повышении величин дисперсности D характерным является рост τ_0 и η_{min} . Для исследованной системы при увеличении дисперсности с 300 до 700 м²/кг τ_0 повышается с 226 Па до 389 Па, η_{min} – с 21 Па·с до 31 Па·с. Эти наблюдения можно объяснить проявлением внутренних сил и изменением характера формирующихся фрактально-кластерных структур что выражается в снижении показателя фрактальности D . Таким образом, величина фрактальности D показывает, что с ростом дисперсности в обводненной системе формируется более разветвленная микроструктура, с большим количеством межчастичных и межагрегатных контактов, отличающаяся более высокой пу-

Таблица 1. Влияние вида дисперсных систем на их структурно-реологические показатели (водотвердое отношение 0.32, дисперсность 500 м²/кг)

Показатель	Дисперсная система			
	«известняк–вода»	«песок–вода»	«цемент–вода»	«зола–вода»
τ_0 , Па	26	58	156	466
η_{min} , Па·с	7	11	22	38
D	2.64	2.61	2.57	2.31

Таблица 2. Влияние дисперсности частиц твердой фазы на структурно-реологические характеристики системы «песок–вода» (при водотвердом отношении 0.28)

Показатель	Дисперсность, м ² /кг		
	300	500	700
τ_0 , Па	226	258	389
η_{min} , Па·с	21	23	31
D	2.7	2.65	2.45

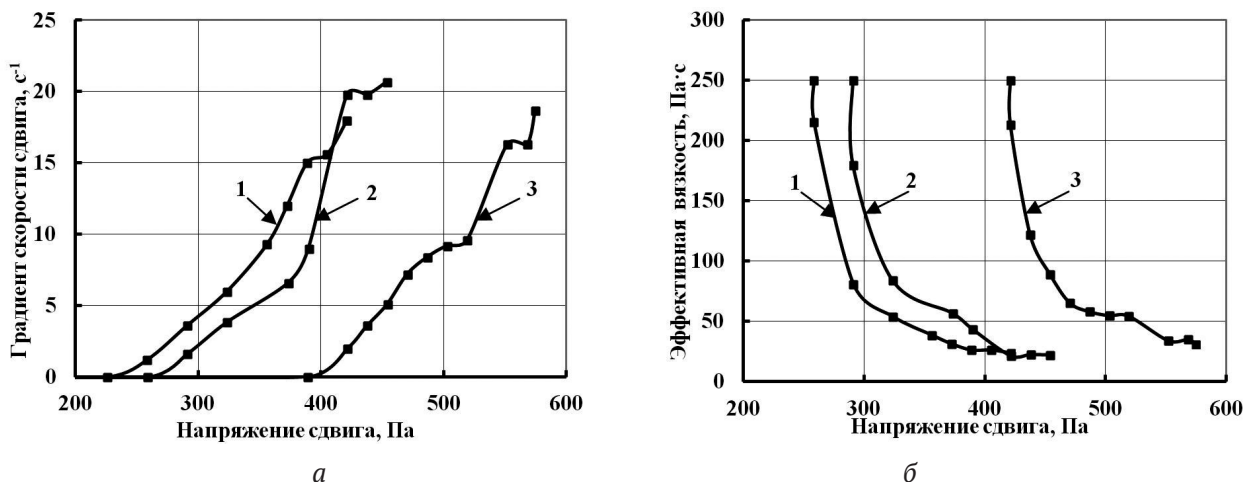


Рис. 6. Экспериментальные реологические кривые дисперсной системы «песок–вода» при водотвердом отношении 0.28 в виде зависимости градиента скорости сдвига (а) и эффективной вязкости (б) от напряжения сдвига

стотностью, при этом показатель фрактальности D снижается с 2.7 до 2.45.

4. Выводы

Полученные результаты исследований расширяют представления о механизме реологического поведения строительных смесей, демонстрируют формирование и разрушение фрактально-кластерных образований в микроструктуре ГДС. Показано, что в качестве количественной характеристики процессов структурообразования ГДС на микроуровне, а также для дополнительной оценки их структурно-реологических свойств может выступать показатель фрактальной размерности D , который можно определять с применением математического моделирования в специализированном программном обеспечении. Установлена взаимосвязь показателей фрактальности D с такими экспериментальными реологическими характеристиками как предельное напряжение сдвига τ_0 и эффективная вязкость η . Эти параметры варьируют в зависимости от свойств частиц твердой фазы компонентов ГДС, являющихся основой типичных строительных смесей. Полученные результаты могут являться основой для регулирования реологических свойств строительных смесей и оптимизации технологических процессов перемешивания, транспортирования и формования.

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. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: АСВ, 2007. 528 с.
2. Касторных Л. И., Рауткин А. В., Раев А. С. Влияние водоудерживающих добавок на некоторые свойства самоуплотняющихся бетонов. Часть 1. Реологические характеристики цементных композиций. *Строительные материалы*. 2017;750(7): 34–38. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-750-7-34-38>
3. Касторных Л. И., Деточенко И. А., Аринина Е. С. Влияние водоудерживающих добавок на некоторые свойства самоуплотняющихся бетонов. Часть 2. Реологические характеристики бетонных смесей и прочность самоуплотняющихся бетонов. *Строительные материалы*. 2017;11: 22–27. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30744336>
4. Калабина Д. А., Яковлев Г. И., Дрохитка Р., Грахов В. П., Первущин Г. Н., Баженов К. А., Трошкова В. В. Реологическая активация фторангидридных композиций эфирами поликарбоксилата. *Строительные материалы*. 2020;778(1–2): 38–47. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-38-47>
5. Kabagire K. D., Diederich P., Yahia A., Chekired M. Experimental assessment of the effect of particle characteristics on rheological properties of model mortar. *Construction and Building Materials*. 2017;151: 615–624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.122>
6. Kim J. S., Kwon S. H., Jang K. P., Choi M. S. Concrete pumping prediction considering different measurement of the rheological properties. *Construction and Building Materials*. 2018;171: 493–503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.194>
7. Weng Y., Lu B., Li M., Liu Z., Tan M. J., Qian S. Empirical models to predict rheological properties of fiber reinforced cementitious composites for 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2018;189: 676–685. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.039>
8. Li D., Wang D., Ren C., Rui Y. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials*. 2018;188: 1007–1013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.186>
9. Pan G., Li P., Chen L., Li G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components. *Construction and Building Materials*. 2019;224: 1069–1080. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.060>
10. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2019;212: 10–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.314>
11. Hedayatinia F., Delnavaz M., Emamzadeh S. S. Rheological properties, compressive strength and life cycle assessment of self-compacting concrete containing natural pumice pozzolan. *Construction and Building Materials*. 2019;206: 122–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.059>
12. Kabagire K. D., Yahia A., Chekired M. Toward the prediction of rheological properties of self-consolidating concrete as diphasic material. *Construction and Building Materials*. 2019;195: 600–612. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.053>
13. Sonebi M., Abdalqader A., Fayyad T., Perrot A., Bai Y. Optimisation of rheological parameters, induced bleeding, permeability and mechanical properties of supersulfated cement grouts. *Construction and Building Materials*. 2020;262: 120078. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120078>

14. Roussel N. Rheological requirements for printable concretes. *Cement and Concrete Research*. 2018;112: 76–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.005>
15. Feys D., Asghari A. Influence of maximum applied shear rate on the measured rheological properties of flowable cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2019;117: 69–81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.12.003>
16. Li Z., Cao G. Rheological behaviors and model of fresh concrete in vibrated state. *Cement and Concrete Research*. 2019;120: 217–226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.020>
17. Choi B. I., Kim J. H., Shin, T. Y. Rheological model selection and a general model for evaluating the viscosity and microstructure of a highly-concentrated cement suspension. *Cement and Concrete Research*. 2019;123: 105775. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.020>
18. Khayat K. H., Meng W., Vallurupalli K., Teng L. Rheological properties of ultra-high-performance concrete – An overview. *Cement and Concrete Research*. 2019;124: 105828. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105828>
19. Ley-Hernández A. M., Feys D., Kumar A. How do different testing procedures affect the rheological properties of cement paste? *Cement and Concrete Research*. 2020;137: 106189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106189>
20. Wyss H. M., Tervoort E. V., Gauckler L. J. Mechanics and microstructures of concentrated particulate gels. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(9): 2337–2348. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00622.x>
21. Перцев В. Т., Леденев А. А., Усачев С. М., Усачев А. М. Оценка реологических свойств строительных смесей с получением дополнительных количественных характеристик. Конденсированные среды и межфазные границы. 2016;18(3): 394–401. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/148>
22. Алексеева Е. В., Бобрышев А. Н., Воронов П. В., Головинский П. А., Лахно А. В., Перцев В. Т. Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем: монография. Воронеж: ВГАСУ; 2010. 196 с.
23. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия; 2007. 560 с.
24. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа; 2007. 444 с.
25. Бибик Е. Е. Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981, 172 с.
26. Перцев В. Т., Леденев А. А. Методологические подходы к исследованию реологических свойств строительных смесей. «Научный вестник Воронежского ГАСУ». Серия: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2017;1(14): 71–77.
27. Mills P., Snabre P. The fractal concept in the rheology of concentrated suspensions. *Progress and Trends in Rheology II*. 1988: 105–108. DOI: [doi: 10.1007/978-3-642-49337-9_26](https://doi.org/10.1007/978-3-642-49337-9_26)
28. Леденев А. А., Усачев С. М., Перцев В. Т. Структурно-реологические свойства строительных смесей. Строительные материалы. 2009;7: 68–70. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12830653>
29. Перцев В. Т., Леденев А. А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ; 2012. 136 с.
30. Перцев В. Т., Леденев А. А., Рудаков О. Б. Физико-химические подходы к разработке эффективных органоминеральных добавок для бетона. Конденсированные среды и межфазные границы. 2018;20(3): 432–442. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/580>

Информация об авторах

Леденев Андрей Александрович, к. т. н., с. н. с., Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж), Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ledenoff@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2493-8952>.

Перцев Виктор Тихонович, д. т. н., профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: peres_v@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8882-4930>.

Рудаков Олег Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: robi57@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>.

Барабаш Дмитрий Евгеньевич, д. т. н., профессор, начальник кафедры изыскания и проектирования аэродромов, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж), Воронеж, Российская Федерация; e-mail: barabash60170@yandex.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9438-8082>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3118>

Поступила в редакцию 26.09.2020

Принята к публикации 15.10.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.13:615.4

Оценка диффузионно-кинетических и термодинамических характеристик Al-Sm-H сплавов

© 2020 В. О. Лукьянова[✉], И. Ю. Гоц

Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина,
ул. Политехническая, 77, Саратов 410054, Российская Федерация

Аннотация

Металлогидридные системы хранения водорода в настоящее время выпускаются промышленностью, и спрос на них постоянно растет. Его характеризует уникальное сочетание свойств систем металл-водород, возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла, широкий диапазон рабочих давлений и температур, избирательность процесса поглощения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитическая активность и ряд других особенностей. Целью настоящей работы является исследование температуры катодной поляризации на диффузионно-кинетические, термодинамические и физические свойства Al-Sm-H сплавов.

В данной работе в качестве образцов использовались электроды Al-Sm-H сплавов, полученные электрохимическим способом по методу катодного внедрения в 0.5 М растворе салицилата самария в диметилформамиде при $E_{\text{кп}} = -2.9$ В (относительно неводного хлорсеребряного электрода) и температуре 25 °С в течение 1 часа. Методом электродвижущих сил определялись термодинамические характеристики: свободная энергия Гиббса (ΔG), энтропия (ΔS), энтальпия (ΔH). Потенциостатический метод позволил рассчитать диффузионно-кинетические характеристики: константы внедрения, адсорбцию, а также плотность тока в момент включения и коэффициент диффузии. Микроструктурный анализ позволил установить влияние температуры на изменения морфологии поверхности.

Установлено, что значения ΔG , ΔS , ΔH возрастают с увеличением температуры, что свидетельствует о повышении доли разупорядочения системы с ростом температуры. Тем не менее, рассчитанные характеристики хорошо согласуются с литературными данными.

Ключевые слова: метод электродвижущих сил, редкоземельные элементы, алюминиевая матрица, водород, потенциостатический метод, микроструктура, диффузионно-кинетические характеристики.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90150).

Для цитирования: Лукьянова В. О., Гоц И. Ю. Оценка диффузионно-кинетических и термодинамических характеристик Al-Sm-H сплавов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 481–488. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3118>

For citation: Lukyanova V. O., Gots I. Yu. Estimation of diffusion-kinetic and thermodynamic properties of Al-Sm-H alloys. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 481–488. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3118>

✉ Лукьянова Виктория Олеговна, e-mail: lukyanova.viky@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Ежегодное истощение ископаемых органических топлив в сочетании с глобальными экологическими проблемами обуславливает поиск альтернативных возобновляемых, экологически чистых источников, способных обеспечить человечество устойчивыми поставками на ближайшие сотни лет [1]. При современном уровне знаний среди альтернативных источников энергии выделяется водород [2–9]. Развитие водородных технологий и разработка топливных элементов позволяет говорить об перспективах использования водорода в качестве топлива при создании автономных мобильных и стационарных источников энергии. Компактное и безопасное хранение водорода является очень важной проблемой, от решения которой зависит успешная реализация концепции водородной энергетики.

Эти особенности определили и основные области практического применения гидридов интерметаллических соединений [10–15]: стационарное хранение водорода, мобильное хранение и транспорт водорода, гидридные компрессоры, геттеры водорода, отделение и очистка водорода, разделение изотопов водорода, тепловые насосы и рефрижераторы, гидридное диспергирование.

Металлогидридные системы хранения водорода в настоящее время выпускаются промышленностью, и спрос на них медленно, но неуклонно растет [16–20]. Его характеризует уникальное сочетание свойств систем металл-водород, возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла, широкий диапазон рабочих давлений и температур, избирательность процесса поглощения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитическая активность и ряд других особенностей.

Благодаря технологической гибкости, высокой компактности, безопасности и не высоким энергозатратам, металлогидридный метод хранения водорода имеет хорошие перспективы для создания эффективных комбинированных систем хранения водорода.

Одно из перспективных направлений в области водородной энергетики – применение алюмогидридов, поскольку они обладают высокой объемной, а также массовой плотностью [21–23].

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры катодной поляризации на диффузионно-кинетические и физические свойства Al-Sm-H сплавов.

2. Экспериментальная часть

Матрица Al-Sm сплава была получена на тонких фольговых алюминиевых электродах (99.99) (по ГОСТ 11069-74) электрохимическим способом по методу катодного внедрения [24] в 0.5 М растворе салицилата самария в диметилформамиде (ДМФ) при $E_{\text{кп}} = -2.9$ В (относительно неводного хлорсеребряного электрода) и температуре 25 °С в течение 1 часа. Затем Al-Sm-H электроды получали импульсным потенциостатическим методом при $E_{\text{кп}} = -1.6$ В в течение 30 минут из смеси ДМФ : H₂O при объемном соотношении (7 : 3) и температуре 25 °С, длительность начального короткого импульса составляла 800 миллисекунд.

Для определения диффузионно-кинетических характеристик применялся потенциостатический метод. Исследования проводили в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации $-E_{\text{кп}} = 1.6$ В в течение получаса в области температур от 303.15 до 333.15 К, с помощью потенциостата Р-20Х фирмы Electrochemical Instruments (Россия) в комплекте с прилагаемой к нему компьютерной программой. Температура поддерживалась с помощью термостата ВТ8-2 фирмы Termex (Россия) с точностью ± 0.1 °С.

Внедрение водорода в сформированный ранее AlSm-сплав на алюминиевом электроде, характеризующие скорость электрохимической стадии разряда, сопровождающейся образованием фазы внедрения Al-Sm-H, происходило, предположительно, по реакции (1):



Диффузионно-кинетические характеристики рассчитывались по методике, описанной в статьях [25–27].

Количество экстрагируемого водорода находили интегрированием $i-t$ кривой за вычетом количества электричества [28], полученного умножением остаточного тока на время экстракции (t_0):

$$Q'_H = \int idt - i_\phi t_0, \quad (2)$$

где Q'_H – количество электричества, затраченное на окисление экстрагированного водорода, i_ϕ – остаточный ток.

Окончательное количество электричества (Q_H), соответствующее водороду, поглощенному единицей поверхности покрытия при химическом осаждении, получали по уравнению (3):

$$Q_H = Q'_H / S, \quad (3)$$

где S – площадь рабочей поверхности электрода в ходе экстракции.

Информацию о процессах при разряде исследуемого электрода можно получить на основе изучения изменения термодинамических характеристик в системе при протекании реакции (4), (5), (6):

$$\Delta G(x, T)_p = -E_p \cdot F, \quad (4)$$

$$\Delta S(x, T)_p = F \left(\frac{dE}{dT} \right)_p, \quad (5)$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (6)$$

Из зависимости $i - 1/T$ была определена энергия активации по уравнению (7):

$$A = -2,3R \left[\frac{a \lg i}{\Delta(1/T)} \right]_n = -2,3R \left[\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right]_n, \quad (7).$$

Для контроля и визуализации данных о линейных размерах микрообъектов, форме микрочастиц и создания архива изображений микрообъектов был использован анализатор изображения микроструктур АППМ-6М ФУЛК 401163.001-01. Определение пористости производилось с использованием программы «Микрошлиф».

3. Результаты и обсуждение

Потенциостатический метода показал, что на начальном этапе образования гидридного слоя в Al-Sm электроде зависимость $i-t$ (рис. 1) линейно приближается в координатах $i - 1/\sqrt{t}$ (рис. 2б), что указывает на лимитирующую стадию диффузии водорода в Al-Sm сплав при заданном значении потенциала и температуры.

Через 0.5–10 секунд спад тока (рис. 2а и б) резко замедляется, и начинается образование и последующий рост зародышей новой фазы, что приводит к возникновению сплошного гидридного слоя. Примерно через 20 минут плотность тока i на электроде практически перестает изменяться во времени, и рост гидридного слоя происходит за счет химического взаимодействия водорода с элементами Al-Sm сплава (табл. 1). Величина установившегося стационарного тока $i_{\text{стац}}$ растет при смещении потенциала катодной поляризации в область более отрицательных значений.

Исследования диффузионно-кинетических характеристик электрохимического внедрения водорода в Al-Sm сплав при различных потенциалах катодной поляризации проводили в импульсном потенциостатическом режиме при $E_{\text{кп}} = -1.6$ В в течение 30 мин, длительность начального импульса $\tau = 1$ с.

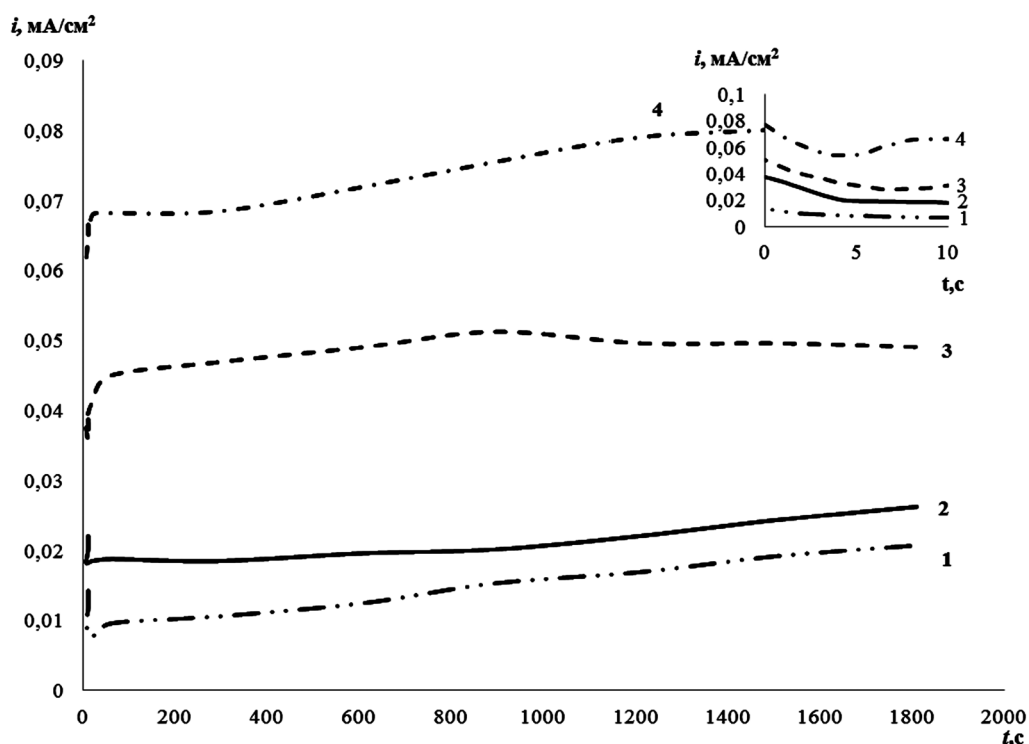


Рис. 1. Влияние температуры на ход i, t – кривых при сорбции водорода Al-Sm сплава в водно-органическом электролите ($V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{ДМФ}}$) 7 : 3 в течение 30 минут при потенциале катодной поляризации $-E_{\text{кп}} = 1.6$ В и температурах: 1 – 303.15; 2 – 313.15; 3 – 323.15; 4 – 333.15 К

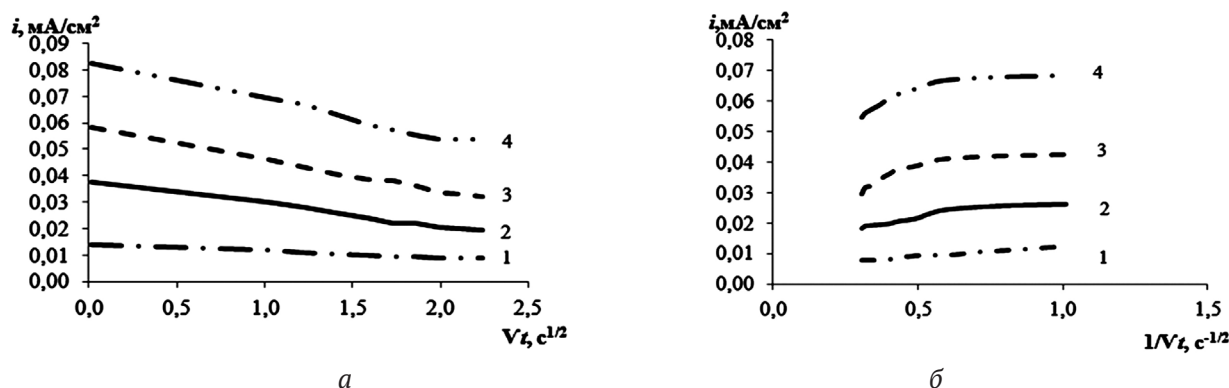


Рис. 2. Кривые зависимости $i-\sqrt{t}$ (а) и $i-1/\sqrt{t}$ (б) сорбции водорода Al-Sm сплава в водно-органическом электролите ($V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{ДМО}}$) 7 : 3 в течение 30 минут при потенциале катодной поляризации $-E_{\text{кп}} = 1.6$ В и температурах: 1 – 303.15; 2 – 313.15; 3 – 323.15; 4 – 333.15 К

Таблица 1. Влияние температуры на процесс зародышеобразования на Al-Sm-H-электрод

Температура (Т), К	Количество электричества ($Q \cdot 10^5$), А·с/см ²	Число зародышей ($N \cdot 10^{-11}$)	Масса зародыша ($m \cdot 10^{-18}$), г	Радиус зародыша (r), нм
303.15	2.43	10.72	0.21	1.53
313.15	5.46	2.13	2.24	3.43
323.15	7.52	1.19	6.18	4.73
333.15	10.22	0.61	15.52	6.32

Анализ зависимости $i-t$ кривых (рис. 1) внедрения водорода в Al-Sm сплав в координатах $i-\sqrt{t}$ (рис. 2а), $i-1/\sqrt{t}$ (рис. 2б) позволил рассчитать константу внедрения $K_{\text{в}}$, $C_0\sqrt{D}$, ток в момент включения $i_{(t=0)}$.

Расчитанные диффузионно-кинетические характеристики представлены в табл. 2.

Двухкомпонентная система Al-Sm, состоящая из гидридообразующего металла (алюминий) и катализатора гидридообразования редкоземельного элемента (РЗЭ), допускает частичную замену одних элементов другими, вследствие взаимодействия металлов с образованием интерметаллических соединений смягчаются условия образования гидридов. Десорбция водорода из алюмогидридов состава MAlH_4 (где

$M = \text{Li, Na, K, РЗЭ}$), происходит в несколько стадий путем химического разложения, при этом выделяется около 2 масс. % водорода [29]. Это приводит к изменению скорости взаимодействия с водородом.

Согласно результатам табл. 2 скорость процесса сорбции водорода алюминий-самариевой матрицей растет с увеличением температуры. Об этом свидетельствуют диффузионно-кинетические характеристики: константа внедрения $K_{\text{в}}$ и $C_0\sqrt{D}$ возрастают, примерно, в 2.0 раза, адсорбция Γ и плотность тока в момент включения $i_{(t=0)}$ почти в 2.1 раз, а коэффициент диффузии D в 1.27 раз.

Значения термодинамических характеристик сформированных структур, определяемых

Таблица 2. Диффузионно-кинетические характеристики Al-Sm сплава

Температура (Т), К	Константа внедрения ($K_{\text{в}} \cdot 10^5$), А·см ² /с ^{1/2}	Диффузионная составляющая ($C_{\text{H}}\sqrt{D} \cdot 10^{10}$), моль/см ² ·с ^{-1/2}	Плотность стационарного тока ($i_{(t=0)}$), мА/см ²	Величина адсорбции ($\Gamma \cdot 10^6$), моль/см ²	Химический коэффициент диффузии внедряющихся частиц ($D \cdot 10^{12}$) см ² /с
303.15	6.444	1.182	0.061	0.842	2.64
313.15	8.527	1.564	0.073	0.961	3.06
323.15	9.882	1.813	0.084	1.283	3.36
333.15	13.011	2.386	0.133	2.351	3.54

методом электродвижущих сил (ЭДС), рассчитывали из значений стационарного потенциала. Термодинамические характеристики образования гидридов в алюминий-самариевом сплаве представлены в табл. 3

Энергия активации по (4) составляет 39.755 кДж/моль. Это указывает на то, что процесс лимитируется стадией разряда или химической реакцией.

Согласно данным табл. 2 значения ΔG , ΔS , ΔH увеличиваются с ростом температуры, что свидетельствует о возрастании доли разупорядочения системы с ростом температуры. Рассчитанные характеристики хорошо согласуются с литературными данными. Средние значения $\Delta G = -34.412$ кДж/моль и $\Delta H = -44.040$ кДж/моль показывают, что система термодинамически стабильна и будет работать в широком диапазоне температур.

Полученные данные $E_{H_2} - T$ в табл. 3 могут свидетельствовать о процессах, протекающих в твердой фазе активного вещества, и структурных преобразованиях в электроде Al-Sm-H при внедрении водорода. Согласно полученным экспериментальным данным на все протекающие процессы влияет температура. С повышением температуры происходит более глубокое внедрение водорода.

Учитывая расчетные данные, температурный коэффициент имеет положительное значение. Соотношение между ΔG и ΔH определяет знак температурного коэффициента и позволяет оценить тепловой эффект и характер реакции, протекающий в системе [28], а также рассчитать изменение энтропии, являющейся мерой упорядоченности в системе, связанной с совокупностью всех взаимодействий между её частицами и со строением вещества [30].

При положительном коэффициенте $\Delta E/\Delta T$ процесс является эндотермическим. По условиям термодинамики в этом случае работа элект-

рического тока становится больше теплового эффекта реакции, а процессы в системе протекают с дополнительными энергетическими затратами. При этом за счет внедрения водорода происходит значительное изменение параметров структуры формирующихся соединений.

Изучение изображений поверхности (рис. 3 и табл. 4) позволило выявить наличие на поверхности образцов образования округлой формы на всех изображениях данной серии образцов. Механизм преобразования структуры поверхности образцов, вероятнее всего, связан с ростом и слиянием подобных образований.

В дальнейшем была показана возможность применения электрохимического метода определения количества водорода, абсорбированного при катодной поляризации Al-Sm сплава, полученного по методу катодного внедрения.

Анализ зависимости $i-t$ кривых в координатах $i-\sqrt{t}$ и $i-1/\sqrt{t}$ показал, что сорбция водорода Al-Sm сплавом связана с протеканием двух параллельных процессов: внедрения водорода в сформированный ранее Al-Sm сплав на алюминиевом электроде и образования новой фазы внедрения Al-Sm-H. Градиент концентрации по водороду dc/dx имеет достаточно высокое значение для обеспечения процесса диффузии, необходимого для протекания реакции. Образование гидридов на Al-Sm электроде по методу катодного внедрения происходит в несколько этапов, которые различаются по кинетике и по природе фаз. На первом этапе происходит образование твердого раствора водорода в Al-Sm. На этом участке наблюдается постепенный спад тока во времени, который отвечает случаю лимитирования процесса диффузией, так как экстраполируется в начало координат. На втором этапе происходит образование зародышей кристаллов интерметаллических соединений водорода с Al и водорода с Sm и их последующий рост, который приводит к возникновению сплошного слоя

Таблица 3. Термодинамические характеристики образования гидридов в Al-Sm-H сплаве

Температура (T), К	Стандартный электродный потенциал ($-E_{ст. (H_2)}$), В	Температурный коэффициент ($\Delta E/\Delta T \cdot 10^{-4}$), В/К	Среднее значение температурного коэффициента ($\Delta E/\Delta T \cdot 10^{-4}$), В/К	Стандартный электродный потенциал ($-E_{H_2}$), В	Свободная энергия Гиббса ($-\Delta G$), кДж/моль	Энтропия (ΔS), Дж/моль К	Энтальпия ($-\Delta H$), кДж/моль
303.15	0.576	2.8	2. 286	0.353	34.103	27.016	42.284
313.15	0.579	2.9		0.356	34.382	27.981	43.114
323.15	0.582	3.1		0.359	34.644	29.911	47.241
333.15	0.585	3.2		0.362	34.962	30.876	45.551

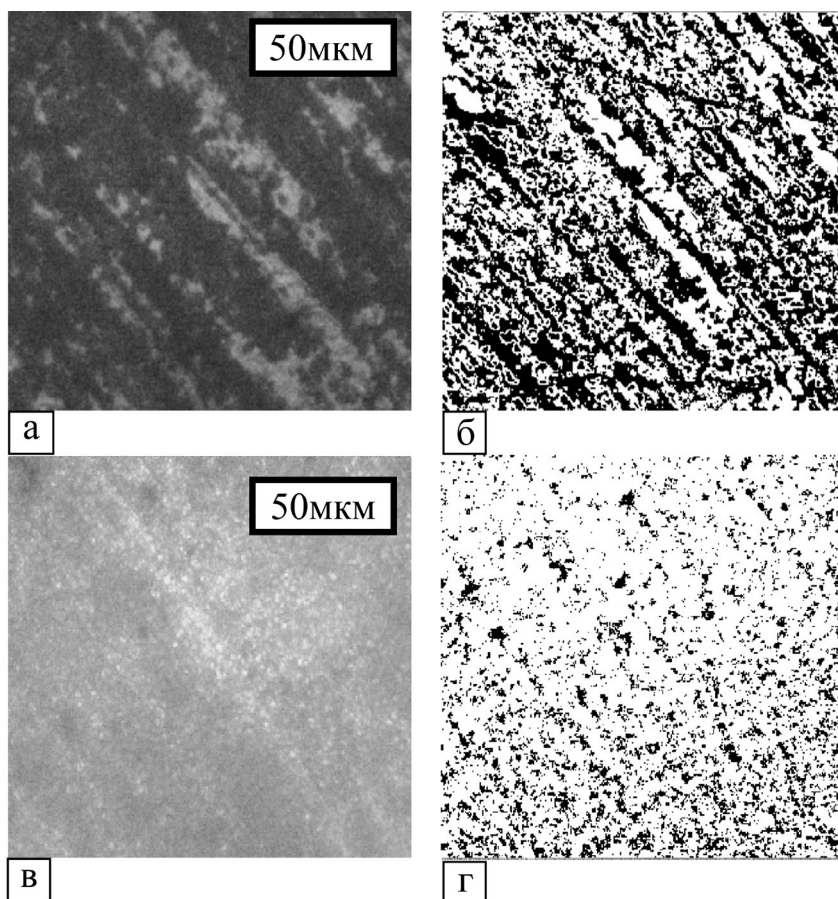


Рис. 3. Микроструктура поверхности Al-Sm-N и ее преобразование в бинарное (черно-белое) с помощью программы «Микрошлиф» (при $T = 303.15\text{K}$ (а, б) и $T = 313.15\text{K}$ (в, г))

Таблица 4. Значения величины пористости поверхностных слоев сформированных сплавов системы Al-Sm-N

№ п/п	1	2	3	4
Температура, К	303.15	313.15	323.15	333.15
Пористость, %	49	16	17	46

бинарных гидридов, соответствующих металлов. На третьем – рост слоя гидридов соответствующих металлов за счет химического взаимодействия растворенного водорода в сплаве алюминия с самарием. Для случая медленной химической реакции образования интерметаллического соединения на границе металл/интерметаллид характерна линейная зависимость скорости процесса от потенциала

4. Выводы

Проведена оценка диффузионно-кинетических и термодинамических характеристик Al-Sm электрода. Показано, что увеличение температуры электролита приводит к росту диффузионно-кинетических характеристик, а именно константы скорости, плотности тока в момент вклю-

чения, скорости диффузии и величины адсорбции водорода.

Анализ потенциостатических кривых в различных координатах указывает, что процесс диффузии сопровождается параллельным процессом роста гидридного слоя, который происходит за счет химического взаимодействия водорода с элементами Al-Sm сплава. Скорость процесса сорбции водорода алюминий-самариевой матрицей возрастает с увеличением температуры. Об этом свидетельствуют диффузионно-кинетические характеристики: константа внедрения K_v и $C_0\sqrt{D}$ возрастают, примерно, в 2 раза, адсорбция Γ и плотность тока в момент включения $i_{(t=0)}$, почти в 2.1 раз, а коэффициент диффузии D в 1.27 раз. Значения ΔG , ΔS , ΔH возрастают с увеличением температуры, что свидетельствует

о повышении доли разупорядочения системы с ростом температуры. Тем не менее, рассчитанные характеристики хорошо согласуются с литературными данными.

Наибольшей дисперсностью обладают образцы, полученные при температуре 313.15 К. Видно, что при температурах 313.5–323.15 К пористость минимальна. Однако при 323.15 К уже начинают появляться точки пробы, которые отчетливо становятся, выражены при 333.15 К.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-33-90150.

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. Фатеев В. Н., Алексеева О. К., Коробцев С. В., Серегина Е. А., Фатеева Т. В., Григорьев А. С., Алиев А. Ш. Проблемы аккумуляирования и хранения водорода. *Chemical Problems*. 2018;16(4): 453–483. DOI: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483>
2. Kaur M., Pal K. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint. *Journal of Energy Storage*. 2019;23: 234–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.020>
3. Kumar D., Muthukumar K. An overview on activation of aluminium-water reaction for enhanced hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;835: 155189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155189>
4. Litvinov V., Okseniuk I., Shevchenko D., Bobkov V. SIMS study of the surface of lanthanum-based alloys. *Ukrainian Journal of Physics*. 2018;62(10): 845. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe62.10.0845>
5. Schneemann A., White J. L., Kang S., Jeong S., Wan L. F., Cho E. S., Heo T. W., Prendergast D., Urban J. J., Wood B. C., Allendorf M. D., Stavila V. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*. 2018;118(22): 10775–10839. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>
6. Wang Y., Chen X., Zhang H., Xia G., Sun D., Yu X. Heterostructures built in metal hydrides for advanced hydrogen storage reversibility. *Advanced Materials*. 2020;32(31): 2002647. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202002647>
7. von Colbe J. B., Ares J. R., Barale J., Baricco M., Buckley C., Capurso G., Gallandate N., Grant D. M., Guzik M. N.; Jacob I., Jensen E. H., Jensen T., Jepsen J., Klassen T., Lototsky M. V., Manickam K., Montone A., Puszkiel J., Sartori S., Sheppard D. A., Stuart A., Walker G., Webb C. J., Yang H., Yartys V., Züttel A., Dornheim M. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(15): 7780–7808. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>
8. Milanese C., Jensen T. R., Hauback B. C., Pistida C., Dornheim M., Yang H., Lombardo L., Züttel A., Filinchuk Y., Ngene P., de Jongh P. E., Buckley C. E., Dematteis E. M., Baricco M. Complex hydrides for energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(15): 7860–7874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.208>
9. Abe J. O., Popoola A. P. I., Ajenifuja E., Popoola O. M. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(29): 15072–15086. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
10. He T., Cao H., Chen P. Complex hydrides for energy storage, conversion, and utilization. *Advanced Materials*. 2019;31(50): 1902757. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902757>
11. Luo Y., Wang Q., Li J., Xu F., Sun L., Zou Y., Chua H., Li B., Zhang K. Enhanced hydrogen storage/sensing of metal hydrides by nanomodification. *Materials Today Nano*. 2020;9: 100071. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100071>
12. Gambini M., Stilo T., Vellini M. Hydrogen storage systems for fuel cells: Comparison between high and low-temperature metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(29): 15118–15134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.083>
13. Kim, K. C. A review on design strategies for metal hydrides with enhanced reaction thermodynamics for hydrogen storage applications. *International Journal of Energy Research*. 2018;42(4): 1455–1468. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.3919>
14. Oliveira A. C., Pavão A. C. Theoretical study of hydrogen storage in metal hydrides. *Journal of Molecular Modelling*. 2018;24(6): 127. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3661-4>
15. Møller K. T., Sheppard D., Ravnsbæk D. B., Buckley C. E., Akiba E., Li H. W., Jensen T. R. Complex metal hydrides for hydrogen, thermal and electrochemical energy storage. *Energies*. 2017;10(10): 1645. DOI: <https://doi.org/10.3390/en10101645>
16. Huot J., Cuevas F., Deledda S., Edalati K., Filinchuk Y., Grosdidier T., Hauback B. C., Heere M., Jensen T. R., Latroch M., Sartori S. Mechanochemistry of metal hydrides: Recent advances. *Materials*. 2019;12(17): 2778. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12172778>
17. Tarasov B. P., Fursikov P. V., Volodin A. A., Borcharnikov M. S., Shimkus Y. Y., Kashin A. M., Yartys V. A., Chidzivad S., Pasupathid S., Lotot-

skyy M. V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>

18. Zhao H., Xia J., Yin D., Luo M., Yan C., Du Y. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019;390: 32–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.011>

19. Guzik M. N., Mohtadi R., Sartori S. Lightweight complex metal hydrides for Li-, Na-, and Mg-based batteries. *Journal of Materials Research*. 2019;34(6): 877–904. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.82>

20. Edward P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F. (2007). Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007;365(1853): 1043–1056. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965>

21. Weidenthaler C. Crystal structure evolution of complex metal aluminum hydrides upon hydrogen release. *Journal of Energy Chemistry*. 2020;42: 133–143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.026>

22. Kunkel N., Wylezich T. Recent advances in rare earth-doped hydrides. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2019;645(3): 137–145. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201800408>

23. Milanese C., Garroni S., Gennari F., Marini A., Klassen T., Dornheim M., Pistidda, C. Solid state hydrogen storage in alanates and alanate-based compounds: A review. *Metals*. 2018;8(8): 567. DOI: <https://doi.org/10.3390/met8080567>

24. Гоц И.Ю., Лукьянова В.О. Влияние добавки редкоземельного металла на прочностные характеристики алюминиевых электродов. Перспективные материалы. 2020;2: 39–47. DOI: <https://doi.org/10.30791/1028-978x-2020-2-39-47>

25. Крапивный Н. Г. Определение кинетических параметров стадии проникновения водорода в металлы нестационарным электрохимическим методом. *Электрохимия*. 1981;17(5): 672–677.

26. Крапивный Н. Г. Применение электрохимической экстракции для изучения наводороживания металлов. *Электрохимия*. 1982;18 (9): 1174–1178.

27. Придатко К. И., Чуриков А. В., Волгин М. А. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом. *Электрохимическая энергетика*. 2003;3(4): 184–191. Режим доступа: <https://energetica.sgu.ru/ru/articles/opredelenie-skorosti-diffuzii-litiya-impulsnym-potenciostaticheskim-metodom>

28. Ольшанская Л. Н., Терина Е. М., Ничволодин А. Г. Термодинамические характеристики интеркалатов лития в C_8CrO_3 электроде, модифицированном добавками графитизированной сажи. *Электрохимическая энергетика*. 2001;1(4): 49–53. Режим доступа: <https://energetica.sgu.ru/ru/articles/termodinamicheskie-harakteristiki-interkalatov-litiya-v-s8cro3-elektrode-modificirovannom>

29. Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Сплавы-накопители водорода на основе РЗЭ для энергопреобразующих устройств. *Альтернативная энергетика и экология*. 2006;7: 32. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9428372>

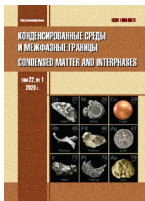
30. Головин П. В., Медведева Н. А., Скрыбина Н. Е. Катодное поведение сплавов на основе титана в реакции выделения водорода. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(17): 58–61. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18125773>

Информация об авторах

Лукьянова Виктория Олеговна, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов», Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, Саратов, Российская Федерация; e-mail: lukyjanova.viky@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4656-3573>.

Гоц Ирина Юрьевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры «Материаловедение и биомедицинская инженерия», Саратов, Российская Федерация; e-mail: gozt2001@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5839-301X>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3119>

Поступила в редакцию 24.08.2020

Принята к публикации 01.09.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.975

Структурная перестройка пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ при импульсном фотонном отжиге

© 2020 В. А. Терехов^а, Е. И. Теруков^б, Ю. К. Ундалов^б, К. А. Барков^{а✉}, И. Е. Занин^а,
О. В. Сербин^а, И. Н. Трапезникова^б

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

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Аморфные пленки SiO_x с нанокластерами кремния представляют собой новый интересный материал как с точки зрения физики и технологии, так и возможных практических приложений, поскольку благодаря размерному квантованию такие пленки могут обладать фотолюминесценцией. При этом оптическими свойствами данных структур можно управлять, варьируя размеры и содержание нанокластеров кремния в пленке SiO_x , а также путем преобразования нанокластеров в нанокристаллы с помощью высокотемпературного отжига. Однако в процессе отжига нестехиометрического оксида кремния могут происходить значительные изменения фазового состава и структуры пленок. Результаты исследований кристаллизации нанокластеров кремния в матрице SiO_x показали, что даже при очень быстром способе отжига с помощью импульсного фотонного отжига происходит образование достаточно крупных кристаллитов кремния, при этом наблюдается кристаллизация, по крайней мере, части оксидной фазы в виде гидроксида кремния $\text{H}_2\text{O}_7\text{Si}_2$. Причем в пленках с исходным содержанием нанокластеров чистого кремния $\leq 50\%$ при отжиге часть кремния уходит на формирование оксида, а часть на образование кристаллов кремния, а в пленке с исходной концентрацией нанокластеров кремния $\geq 53\%$ наоборот при отжиге происходит частичный переход кремния из оксидной фазы в рост кристаллов Si.

Ключевые слова: нанокластеры кремния, нанокристаллы кремния, субоксиды кремния, импульсный фотонный отжиг, ИФО, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, УМРЭС.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90234.

Частично исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

Для цитирования: Терехов В. А., Теруков Е. И., Ундалов Ю. К., Барков К. А., Занин И. Е., Сербин О. В., Трапезникова И. Н. Структурная перестройка пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ при импульсном фотонном отжиге. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 489–495. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3119>

For citation: Terekhov V. A., Terukov E. I., Undalov Yu. K., Barkov K. A., Zanin I. E., Serbin O. V., Trapeznikova I. N. Structural rearrangement of $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ films with pulse photon annealing. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 489–495. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3119>

✉ Барков Константин Александрович, e-mail: barkov@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Диэлектрические пленки SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 с нанокластерами и нанокристаллами кремния вызывают большой интерес, т. к. благодаря размерному квантованию такие пленки могут обладать фото- и электролюминесценцией. При этом если при создании кремниевой структуры используются низкотемпературные процессы типа ионно-плазменных, плазмохимических и т. д., то можно формировать [1–4] пленки $\text{SiO}_x\text{:H}$ с нанокластерами, от размеров которых будет зависеть область люминесценции. В случае использования высокотемпературных процессов при $T \geq 1000$ °С, как это происходит при радиационном отжиге образцов ионно-имплантированных большими дозами кремния [5] или при отжигах нестехиометрического оксида [5–8], можно формировать нанокристаллы кремния в матрице пленки диэлектрика, размеры и концентрация которых также будут определять люминесцентные свойства этих пленок [9–11].

В работах [1, 3, 4] было показано, что используя модулированную плазму DS-магнетрона в камере, содержащей 80 % Ar + 20 % SiH_4 , можно в широких пределах задавать количество нанокластеров $ncl\text{-Si}$ в аморфных пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, и тем самым легко управлять оптическими свойствами пленок. Поэтому представляет интерес преобразовать аморфные пленки $a\text{-SiO}_x$ с нанокластерами в пленки с нанокристаллами кремния путем высокотемпературного отжига. Однако при высокотемпературном отжиге пленок SiO_x происходит восстановление кремния из нестехиометрического оксида [8]. При этом появление в пленке $a\text{-SiO}_x + ncl\text{-Si}$ избыточного кремния будет приводить к увеличению размеров нанокристаллов в результате их коалесценции, и, как следствие, к гашению фотолюминесценции. Поэтому в данной работе с целью формирования нанокристаллов кремния ($nc\text{-Si}$) малых размеров предлагается провести кратковременный импульсный фотонный отжиг (ИФО) пленок $a\text{-SiO}_x$ с нанокластерами кремния.

2. Эксперимент

В рамках данной работы были исследованы образцы пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H} + ncl\text{-Si}$ (толщиной 400 нм) трех составов с содержанием нанокластеров кремния около 15, 50 и 53 %. Исследуемые пленки были получены с помощью модулированной плазмы DC-магнетрона при температуре Si (100) подложки $T_s = 265$ °С. В качестве рабочего газа использовалась смесь 80 % Ar + 20 % SiH_4 с добавлением кислорода ~15.5 мол. %

[4]. Эти образцы были отожжены в вакууме (10^{-5} Торр) с помощью ИФО [12]. Для ИФО использовалась установка УОЛП-1М, оснащенная тремя газоразрядными ксеноновыми лампами с рабочим диапазоном длин волн $\lambda = 0.2\text{--}1.2$ мкм и работающая в импульсном режиме с длительностью импульса $\sim 10^{-2}$ с. Отжиг образцов проводился со стороны подложки, т. к. оптическое излучение ксеноновой лампы проходит слой SiO_x почти без поглощения, и вся энергия поглощается в кремниевой подложке, что может привести к отщелкиванию пленки SiO_x в результате возникающих больших напряжений на границе пленка SiO_x – подложка $c\text{-Si}$.

Исследование возможности образования нанокристаллов кремния проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре PANalytical Empyrean B.V. с монохроматизированным $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением в ЦКПНО ВГУ. Кроме того, для одновременного контроля как кристаллических, так и аморфных фаз на основе кремния, пленки анализировались с помощью ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) на спектрометре РСМ-500 [13, 14]. В этом случае пленка облучалась быстрыми электронами с энергией 3 кэВ, что соответствует глубине анализа 60 нм [15], и анализировалось характеристическое рентгеновское $\text{Si } L_{2,3}$ излучение, возникающее в результате переходов электронов из валентной зоны на вакансию основного Si $2p$ уровня. Таким образом, метод УМРЭС дает информацию об энергетическом распределении валентных электронов по всей валентной зоне, что позволяет обнаруживать наличие связей Si-Si или Si-O независимо от степени упорядоченности атомной структуры пленки [13–16].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенодифрактометрические исследования

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, отожженных с помощью ИФО двумя дозами $140 \text{ Дж/см}^2 + 180 \text{ Дж/см}^2$. Отжиг в 140 Дж/см^2 не привел к кристаллизации частиц в пленке. Дополнительный отжиг в 180 Дж/см^2 привел к появлению двух рефлексов кристаллических фаз ($c\text{-Si}$) при $2\theta = 23.94$ и 28.9° . Рефлекс при 28.9° соответствует межплоскостному расстоянию $d = 3.13 \text{ \AA}$, а при 23.94° – $d = 3.71 \text{ \AA}$. Поиск по международной базе кристаллографических данных [17] показал, что если плоскость с $d = 3.13 \text{ \AA}$ легко можно отнести к кристаллическому кремнию, и появление этого рефлекса связа-

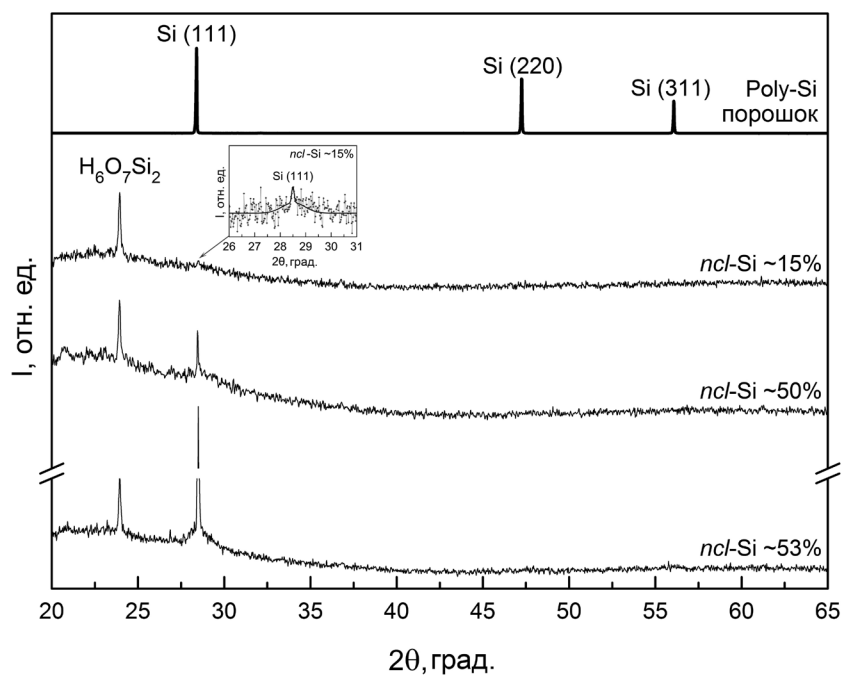


Рис. 1. Дифрактограммы эталонного порошка poly-Si и образцов $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ после ИФО $140+180 \text{ Дж/см}^2$ с содержанием $ncl\text{-Si}$ – 15 %, 50 % и 53 %

но с кристаллизацией нанокластеров кремния, то рефлекс с $d = 3.71 \text{ \AA}$ можно объяснить образованием гидроокиси кремния $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$ (рис. 1) [18]. Образование гидроокиси $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$ при отжиге можно объяснить тем, что исходные пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, полученные в магнетронной плазме, содержат большое количество водорода, который при нагреве легко вступает в реакцию с радикалами SiO_x .

Сопоставительный анализ дифрактограмм образцов с различным содержанием нанокластеров кремния от ~15 до 53 % обнаруживает, что изменение на дифрактограммах носят ожидаемый характер (рис. 1). В пленке с небольшим (~15 %) содержанием нанокластеров кремния наибо-

лее интенсивный рефлекс обусловлен гидроксидом кремния $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$, а рефлекс от $c\text{-Si}$ достаточно слабый (рис. 1). В образце с содержанием нанокластеров около 50 % интенсивность кремниевоего ($c\text{-Si}$) рефлекса Si (111) резко возрастает. Но интенсивность рефлекса от гидрооксида остается чуть более высокой. В образце с максимальной концентрацией кремниевых кластеров (53 %) после отжига рефлекс кристаллического кремния становится преобладающим (рис. 1). Таким образом, рост концентрации нанокластеров кремния в исходной пленке SiO_x при отжиге приводит к увеличению содержания $c\text{-Si}$ так, что интенсивность рефлекса Si (111) возрастает примерно на порядок (табл. 1).

Таблица 1. Положение и интенсивности рефлексов на дифрактограммах пленок $a\text{-SiO}_x$ с различным содержанием $ncl\text{-Si}$

Образец	Принадлежность фазе	Положение дифракционной линии 2θ , град.	Межплоскостное расстояние d , \AA	Интенсивность, имп./с	Относительная интенсивность, %
$ncl\text{-Si}$ 15 %	$\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$ Si(111)	23.9366	3.71461	396	100.00
		28.4907	3.13035	45	11.52
$ncl\text{-Si}$ 50 %	$\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$ Si(111)	23.9323	3.71525	282	100.00
		28.4663	3.13297	222	78.84
$ncl\text{-Si}$ 53 %	$\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$ Si(111)	23.9406	3.71399	331	9.47
		28.4924	3.13016	3496	100.00
Poly-Si порошок (эталон)	Si(111) Si(220) Si(311)	28,4020	3,1399	23365	100.00
		47.2600	1.922	14749	63.12
		56.081	1.6386	8159	34.92

Однако резкий рост фазы кристаллического кремния нельзя объяснить только увеличением концентрации кремниевых кластеров в исходной пленке, т. к. это увеличение не велико (50 % \rightarrow 53 %), поэтому далее нами были проведены исследования по оценке содержания не только кристаллических, но и аморфных кремниевых фаз в этих пленках методом УМРЭС [13–16].

3.2 Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия

На рис. 2 приведены рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры исследуемых пленок до (а) и после ИФО (б), полученные при глубине анализа 60 нм (экспериментальные спектры изображены точками, спектры, смоделированные на основе эталонов, – сплошной линией), а на рис. 3 приведены $\text{Si } L_{2,3}$ спектры эталонов $c\text{-Si}$, $a\text{-Si}$, $\text{SiO}_{1.3}$, $\text{SiO}_{1.7}$ и SiO_2 . $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры субоксидов $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{1.7}$ взяты из работы [14]. Как видно из этого рисунка, спектры отожженных пленок, также как исходных, явно отличаются вкладом компонент тонкой структуры, обусловленной наличием связей Si-O (особенности при 89.5 и 94.5 эВ), а также связей Si-Si (максимум 92 и 89.6 эВ) (рис. 2). При этом в отожженной пленке с минимальным первоначальным количеством кремния $\sim 15\%$ спектр близок к спектру чистого SiO_2 (рис. 2 и 3). Сопоставление со спектром исходной пленки (рис. 2а) свидетельствует об

уменьшении интенсивности в области 92 эВ, т. е. в области главного максимума спектра в $c\text{-Si}$, что говорит об уменьшении содержания элементарного кремния в пленке после отжига. Причем анализ фазового состава пленок по результатам моделирования $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров (табл. 2) в пределах погрешности $\sim 5\%$ кремний кристаллический не обнаруживает, что и следовало ожидать по характеру $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра пленки SiO_x ($ncl\text{-Si } 15\%$) после отжига. В то же время рентгеновская дифракция обнаруживает небольшое количество кристаллов Si в пленке SiO_2 (рис. 1). В образце с большим содержанием кремния $\sim 50\%$, если сравнивать с исходной пленкой (рис. 2а и б), отжиг также приводит к уменьшению вклада тонкой структуры, обусловленной элементарным кремнием, т. е. к уменьшению доли фазы кремния в композитной пленке по сравнению с исходной аморфной пленкой.

В то же время в пленке с максимальным содержанием нанокластеров кремния ($\sim 53\%$) отжиг приводит к другому характеру изменений в соотношении оксидных фаз и элементарного кремния, а именно в $\text{Si } L_{2,3}$ -спектре после отжига основным максимумом становится максимум от $c\text{-Si}$ при 92 эВ (рис. 2б), и вклад оксидной фазы уменьшается. Фазовый анализ с помощью компьютерного моделирования спектров (моделированные спектры приведены на рис. 3а и б сплошной линией), результаты которого при-

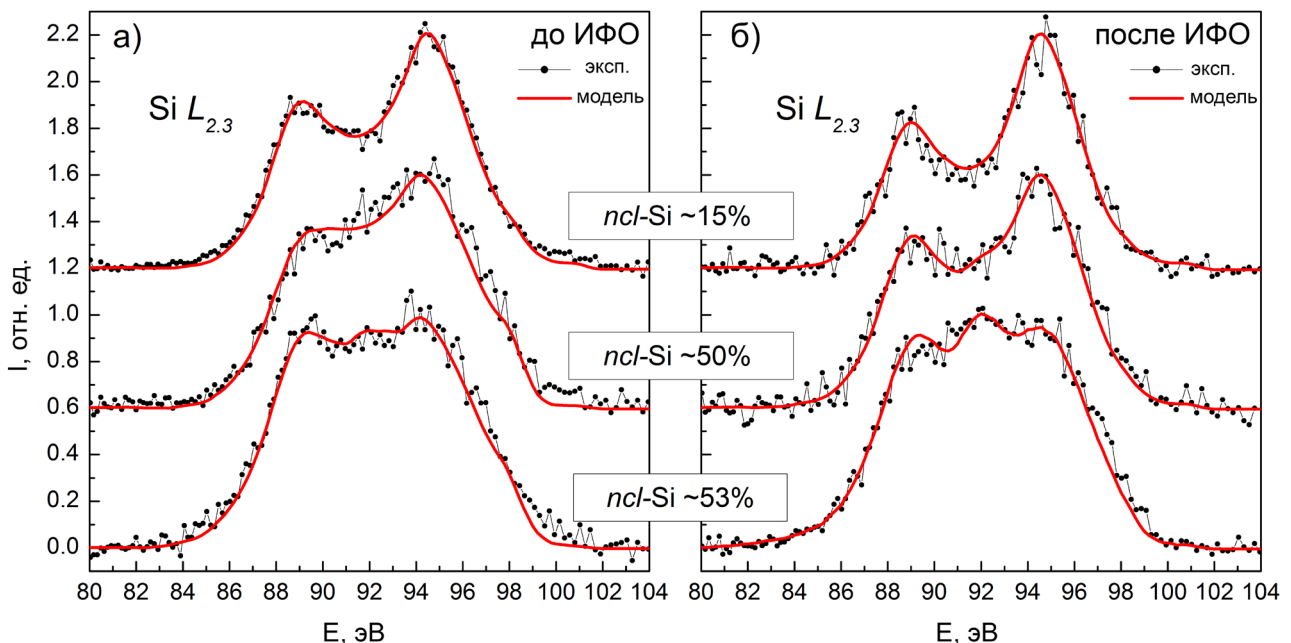


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с различным содержанием нанокластеров кремния до ИФО(а) [4] и после ИФО (б). Экспериментальные спектры изображены точками, спектры смоделированные на основе эталонов – сплошной линией

Таблица 2. Фазовый состав пленок SiO_x с различным содержанием $ncl\text{-Si}$ после ИФО по данным УМРЭС

Номер образца	$c\text{-Si}$, %	$\text{SiO}_{1.7}$, %	SiO_2 , %	Погрешность, %
$ncl\text{-Si} \sim 15\%$	–	30	70	~10
$ncl\text{-Si} \sim 50\%$	25	15	60	
$ncl\text{-Si} \sim 53\%$	60	–	40	

ведены в табл. 2, подтверждает наши качественные рассуждения.

Эти результаты делают понятными необычный резкий рост интенсивности рефлекса кремния после отжига пленки с исходным содержанием нанокластеров $ncl\text{-Si} \sim 53\%$. Т. е., если в пленках с содержанием $ncl\text{-Si} < 50\%$ при отжиге часть кремния окисляется и не участвует в образовании кристаллов кремния, а при содержании $ncl\text{-Si} \geq 53\%$, т. е. когда в структурной сетке преобладают атомы кремния, часть атомов кремния восстанавливаются из SiO_x , т. е. SiO_x распадается $\text{SiO}_x \xrightarrow{t^\circ} \text{Si} + \text{O}_2$ и участвует в образовании кристаллов кремния [8]. Поэтому мы и наблюдаем резкий рост интенсивности рефлекса кремния на дифрактограммах пленок SiO_x с большим исходным содержанием $ncl\text{-Si}$.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований по кристаллизации нанокластеров кремния в матрице SiO_x показали, что даже при очень быстром способе отжига с помощью ИФО происходит образование достаточно крупных кристаллитов кремния, при этом наблюдается кристаллизация, по крайней мере, части оксидной фазы в виде гидроксида кремния $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$. Причем в пленках с исходным содержанием нанокластеров чистого кремния $\leq 50\%$ при отжиге часть кремния уходит на формирование оксида, а часть на образование кристаллов кремния, а в пленке с исходной концентрацией нанокластеров кремния $\geq 53\%$, наоборот при отжиге происходит частичный переход кремния из оксидной фазы в рост кристаллов Si.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90234.

Частично исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

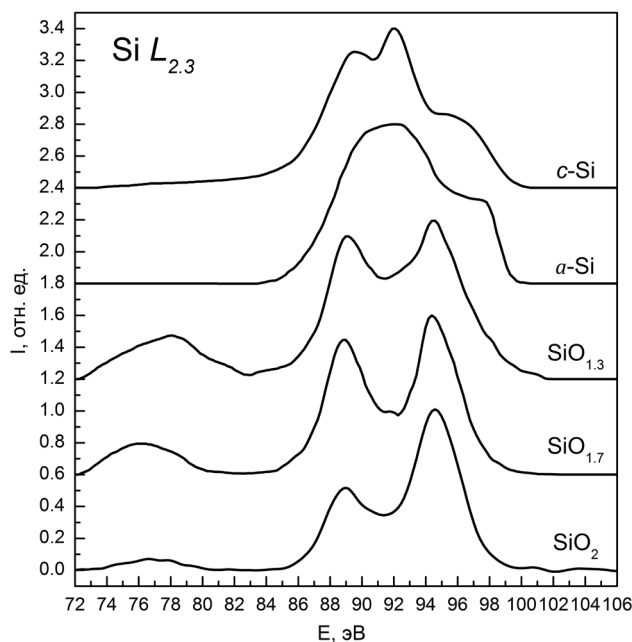


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры в кристаллическом кремнии $c\text{-Si}$, в пленке аморфного кремния $a\text{-Si}$, в нестехиометрических оксидах кремния $\text{SiO}_{1.3}$ и $\text{SiO}_{1.7}$ [14] и в диоксиде кремния SiO_2

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. Undalov Y. K., Terukov E. I., Silicon nanoclusters $ncl\text{-Si}$ in a hydrogenated amorphous silicon suboxide matrix $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$). *Semiconductors*. 2015;49(7): 867–878. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782615070222>
2. Kim K. H., Johnson E. V., Kazanskii A. G., Khenkin M. V., Roca P. Unravelling a simple method for the low temperature synthesis of silicon nanocrystals and monolithic nanocrystalline thin films. *Scientific Reports*. 2017;7(1) DOI: <https://doi.org/10.1038/srep40553>
3. Undalov Y. K., Terukov E. I., Trapeznikova I. N. Formation of $ncl\text{-Si}$ in the amorphous matrix $a\text{-SiO}_x$

:H located near the anode and on the cathode, using a time-modulated DC plasma with the $(\text{SiH}_4\text{-Ar-O}_2)$ gas phase ($\text{Co}_2 = 21.5 \text{ mol}\%$). *Semiconductors*. 2019;53(11): 1514–1523. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619110228>

4. Terekhov V. A., Terukov E. I., Undalov Y. K., Parinova E. V., Spirin D. E., Seredin P. V., Minakov D. A., Domashevskaya E. P. Composition and optical properties of amorphous $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ films with silicon nanoclusters. *Semiconductors*. 2016;50(2): 212–216. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782616020251>

5. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Mikhailov A. N., Tetel'baum D. I. Silicon nanocrystals in SiO_2 matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2007;38(1-2): 16–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.12.030>

6. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichiev D. E., Zubkov S. Y. XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals. *Surface and Interface Analysis*. 2010;42(6-7): 891–896. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.3338>

7. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum, Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichiev D. E. Synchrotron investigations of electronic and atomic-structure peculiarities for silicon-oxide films' surface layers containing silicon nanocrystals. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011;5(5): 958–967. DOI: <https://doi.org/10.1134/S102745101110020X>

8. Sato K., Izumi T., Iwase M., Show Y., Morisaki H., Yaguchi T., Kamino T. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR. *Applied Surface Science*. 2003;216(1-4): 376–381. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00445-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00445-8)

9. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Applied Physics Letters*. 2002;80(25): 4834–4836. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1485302>

10. Patrone L., Nelson D., Safarov V. I., Sentis M., Marine W., Giorgio S. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation. *Journal of Applied Physics*. 2000;87(8): 3829–3837. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.372421>

11. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Physical Review B*. 2000;62(24): 16820–16825. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820>

12. Ievlev V. M. Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps, *Russian Chemical Reviews*. 2013;82(9): 815–834. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n09abeh004357>

13. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ultrasoft X-Ray spectroscopy*. Leningrad: Leningrad State University Publ.; 1971. 132 p.

14. Wiech G., Feldhütter H. O., Šimůnek A. Electronic structure of amorphous $\text{SiO}_x\text{:H}$ alloy films studied by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands. *Physical Review B*. 1993;47(12): 6981–6989. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.6981>

15. 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 $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{41}$. *Surface and Interface Analysis*. 2018;50(12-13): 1265–1270. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.6515>

16. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2001;114–116: 895–900. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00393-5)

17. JCPDS-International Centre for Diffraction Data ICDD PDF-2, (n.d.) card No 01-077-2110.

18. JCPDS-International Centre for Diffraction Data ICDD PDF-2, (n.d.) card No 00-050-0438.

Информация об авторах

Терехов Владимир Андреевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедры 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>.

Теруков Евгений Иванович, д. т. н., руководитель лаборатории физико-химических свойств полупроводников, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4818-4924>.

Ундалов Юрий Константинович, к. т. н., с. н. с. лаборатории «Физико-химические свойства полупроводников», Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: undalov@mail.ioffe.ru.

Барков Константин Александрович, аспирант, заведующий лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Феде-

рация; e-mail: barkov@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>.

Занин Игорь Евгеньевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: iezan@mail.ru.

Сербин Олег Викторович, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет,

Воронеж, Российская Федерация; e-mail: deanery@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2407-1183>.

Трапезникова Ирина Николаевна, д. ф.-м. н., профессор, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: trapez@mail.ioffe.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2244-8370>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальная статья

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 30.10.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.11.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 628.978.3:548.736:546.881

Синтез нанолюминофоров $YV_xV_{1-x}O_4$ спрей-пиролитическим и микроволновым методами

© 2020 Е. В. Томина^{a,b} ✉, Д. А. Ласточкин^a, С. А. Мальцев^a

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

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

Аннотация

За счет редкоземельного допирования фосфаты и ванадаты являются ведущими материалами для синтеза люминофоров благодаря их термостойкости, низкой температуре спекания, химической стабильности. Особый интерес привлекают люминофоры в наноразмерном состоянии. Простой, быстрый и масштабируемый синтез нанолюминофоров высокой химической гомогенности является актуальной задачей. Целью работы являлся синтез порошков смешанных кристаллов ванадат-фосфата иттрия различного состава методами соосаждения под действием микроволнового излучения и спрей-пиролиза, а также сравнительный анализ характеристик полученных образцов.

Методами соосаждения под действием микроволнового излучения и спрей-пиролиза в различных режимах синтезированы образцы $YV_xP_{1-x}O_4$ разного состава. Данные рентгенофазового анализа в случае синтеза ванадат-фосфата иттрия $YV_xP_{1-x}O_4$ методом спрей-пиролиза с последующим отжигом подтверждают образование однофазных нанопорошков. Методами просвечивающей электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии выявлены морфологические характеристики образцов. В зависимости от режима отжига образцы представляют собой ограниченные либо сферические частицы размером менее 100 нм. Состав образцов $YV_xP_{1-x}O_4$, синтезированных методом соосаждения под действием микроволнового излучения, сильно зависит от pH раствора прекурсоров. Минимальное содержание примесных фаз достигается при pH, равном 9.

Метод спрей-пиролиза позволяет синтезировать нанопорошки ванадат-фосфата иттрия $YV_xP_{1-x}O_4$ высокой химической гомогенности с размером частиц менее 100 нм. При синтезе $YV_xP_{1-x}O_4$ методом соосаждения под действием микроволнового излучения максимальной химической однородности порошков ванадат-фосфата иттрия удается достигнуть при pH = 9. Однако дисперсия частиц по размеру велика, лежит в интервале 2–60 мкм.

Ключевые слова: люминофоры, микроволновый синтез, спрей-пиролиз, нанопорошки, ванадат-фосфат иттрия.

Для цитирования: Томина Е. В., Ласточкин Д. А., Мальцев С. А. Синтез нанолюминофоров $YV_xV_{1-x}O_4$ спрей-пиролитическим и микроволновым методами. Конденсированные среды и межфазные границы. 2020;22(4): 496–503. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

For citation: Tomina E. V., Lastochkin D. A., Maltsev S. A. The synthesis of nanophosphors $YV_xV_{1-x}O_4$ by spray pyrolysis and microwave methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 496–503. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Сферы применения люминесцентных материалов разнообразны: приборы освещения, биологические маркировки, плазменные панели, биомедицина [1–4]. Особый интерес привлекают люминофоры в наноразмерном состоянии. Фосфаты и ванадаты являются ведущими материалами для синтеза люминофоров за счет редкоземельного допирования благодаря их термостойкости, низкой температуре спекания, химической стабильности и экологичности [5]. Системы смешанных кристаллов ванадат-фосфатов демонстрируют лучшие люминесцентные свойства по сравнению с соответствующими ванадатами и фосфатами [6]. Так, квантовые выходы наночастиц ванадат-фосфата, допированного европием, достигают 20 % и такие смешанные кристаллы потенциально могут быть красным излучающим люминофором для PDP [7–9].

Нанофосфоры можно синтезировать золь-гель, гидротермальным, микроэмульсионным методами [10–15]. Использование микроволнового нагрева приводит к значительному увеличению скорости реакции и позволяет уменьшить время синтеза от нескольких часов или дней до нескольких минут при увеличении чистоты целевого продукта [16–18]. Синтез нанопорошков методом пиролиза аэрозолей обладает целым рядом преимуществ: высокая производительность, особая чистота конечного продукта, возможность контроля морфологии и малые энергозатраты. Благодаря простоте и дешевизне широко востребован спрей-пиролиз аэрозолей (CSP) [19]. Продукты пиролитического синтеза находят применение в таких областях, как катализ, хроматография, изготовление пигментов и фотолюминесцентных материалов.

Цель работы – синтез смешанных кристаллов ванадат-фосфата иттрия методами соосаждения под действием микроволнового излучения и спрей-пиролиза.

2. Экспериментальная часть

Прекурсорами выступали оксид ванадия (V) V_2O_5 (ЧДА ТУ 6-09-4093-88), натрий фосфорнокислый Na_3PO_4 (ЧДА ОКП 26 2112 1152 00 ГОСТ 9337-79), иттрий азотнокислый $Y(NO_3)_3$ (ЧДА CAS 13494-98-9), гидроксид натрия NaOH (ЧДА ГОСТ 432877). Для синтеза метаванадата натрия оксид ванадия (V) и гидроксид натрия смешивали в эквивалентном соотношении, предварительно растворив их в дистиллированной воде. К полученному раствору добавляли эквивалентные количества ортофосфата нат-

рия и нитрата иттрия, воздействовали микроволновым излучением (P_{max} источника – 800 Вт, рабочая частота – 2450 МГц) три раза в течение 5 мин при мощности 800 Вт. При этом pH раствора поддерживали в диапазоне от 7 до 9. Синтезированный порошок подвергали ультразвуковому диспергированию (ультразвуковая ванна ВУ-09-«Я-ФП»-0) в течение 10–15 минут. После фильтрации порошок сушили в течение двух суток, измельчали в ступке и отжигали в муфельной печи (SNOL 8,2/1100) при температуре 800 °С в течение 1–2 часов.

При синтезе ванадат-фосфата иттрия методом спрей-пиролиза оксид ванадия (V) V_2O_5 смешивали в эквивалентном количестве с NaOH для получения метаванадата натрия ($NaVO_3$). Затем к раствору при интенсивном перемешивании добавляли стехиометрическое количество кристаллогидратов нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$, фосфата натрия Na_3PO_4 и концентрированную азотную кислоту HNO_3 (ГОСТ 4461-77) для предотвращения гидролиза раствора в диспергаторе. Синтез наночастиц проводили в установке для спрей-пиролиза (рис. 1).

Раствор порционно заправляли в диспергатор, который через патрубки соединен с компрессором и реактором из кварцевой трубки. Диспергатор распылял раствор в виде аэрозоля в реактор печи МТП-2М, разогретый до температуры 600 °С. Температура контролировалась терморегулятором ОВЕН ТРМ1-Щ1.У.Р с погрешностью ± 1 °С. В печи под действием температуры аэрозоль пиролитически разлагался с образованием ванадат-фосфата иттрия. Сбор нанопорошка осуществляли в стакан с дистиллированной водой, затем отфильтровывали, высушивали на воздухе и подвергали термическому отжигу в муфельной печи (SNOL 8,2/1100) для перекристаллизации и полной дегидратации при температуре 800 °С в течение 1–2 часов.

Определение фазового состава синтезированных порошков осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Cu $K_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.540562$ Å) в непрерывном режиме. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) по данным рентгенофазового анализа (РФА) для образцов ванадат-фосфата иттрия рассчитывали по формуле Шеррера [20]:

$$D_{hkl} = \frac{kx\lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta},$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для кубической и орто-

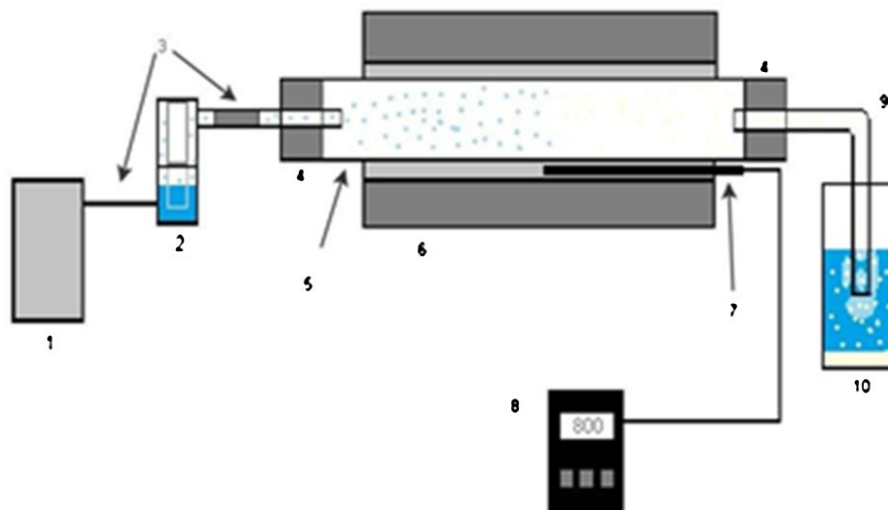


Рис. 1. Схема установки спрей-пиролиза. 1 – компрессор, 2 – диспергатор, 3 – патрубки, 4 – резиновая пробка, 5 – реактор (кварцевая трубка), 6 – печь МТП-2М, 7 – термопара, 8 – терморегулятор, 9 – стеклянная трубка с поворотом на 90°, 10 – стакан с дистиллированной водой для сбора нанопорошка

ромбической структуры $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Определение количественного элементного состава синтезированных образцов проводили методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker). Размер и морфологию частиц синтезированных порошков определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120).

3. Результаты и обсуждения

Согласно [6] стабильность и высокотемпературные люминесцентные свойства допированных ванадатов иттрия могут быть улучшены путем частичной замены VO_4^{3-} -аниона изоструктурным ему анионом PO_4^{3-} . Присутствие фосфат-аниона стабилизирует степень окисления ванадия +5, что способствует увеличению выхода люминесценции. Допирование анионной составляющей ванадата иттрия анионом меньшего размера сопровождается уменьшением размеров кристаллитов при тех же условиях реакции. Представляется перспективным осуществить синтез смешанных кристаллов ванадат-фосфата иттрия за счет допирования фосфата иттрия ванадат-анионами.

Первая серия образцов ванадат-фосфатов иттрия составов $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ и $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, синтези-

рованных под действием микроволнового излучения с последующим ультразвуковым диспергированием, содержит преимущественно фазу YPO_4 . Однако на дифрактограммах $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ присутствуют рефлексы оксидов ванадия VO_2 и иттрия Y_2O_3 (рис. 2). Изменение pH раствора с 7 до 9 снижает содержание примесей в синтезированных порошках ванадат-фосфата иттрия (рис. 3). Для образцов $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, синтезированных при pH, равном 8, в качестве основных примесных фаз фиксируются оксиды ванадия VO_2 и иттрия Y_2O_3 (рис. 2). Рефлексы этих оксидов не дифференцируются на дифрактограмме с увеличением pH растворов прекурсоров с 8 до 9 (рис. 3).

В результате синтеза ванадат-фосфата иттрия составов $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ и $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$ методом спрей-пиролиза без последующего отжига формируются образцы, содержащие смесь фаз: оксид иттрия Y_2O_3 , оксиды ванадия VO_2 , V_2O_5 , и ванадаты натрия. Высокий фон позволяет предположить достаточно большую степень аморфности образцов. Дифрактограмма синтезированного спрей-пиролизом и отожженного в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 1 часа образца $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ (рис. 4а) содержит рефлексы только фосфата иттрия. Малая ширина рефлексов позволяет говорить о высокой степени кристалличности образца. Увеличение времени отжига до 2 часов (рис. 4б) сопровождается ростом интенсивности рефлексов YPO_4 . Отсутствие на дифрактограммах ванадийсодержащих соединений свидетельствует о встраивании ванадия в виде ванадат-ионов в кристаллическую решетку фосфата иттрия. Среднее значение ОКР ча-

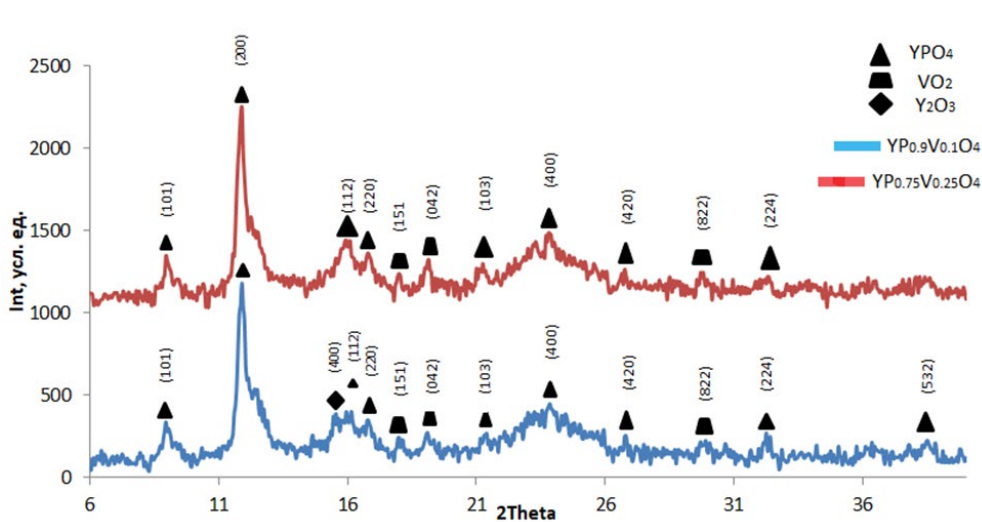


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образцов, микроволновый синтез: а) $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ (рН = 7) и б) $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$ (рН = 8)

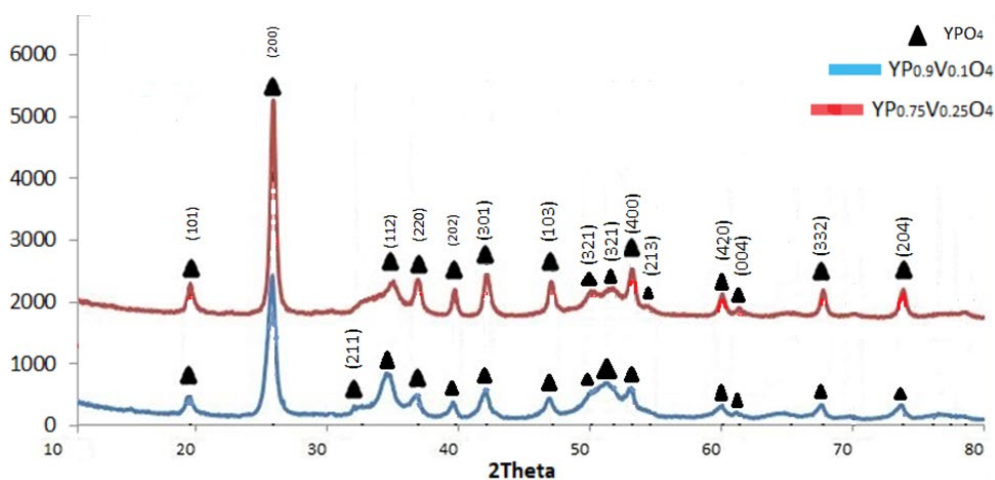


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограмма образцов, микроволновый синтез, рН = 9: а) $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$; б) $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$

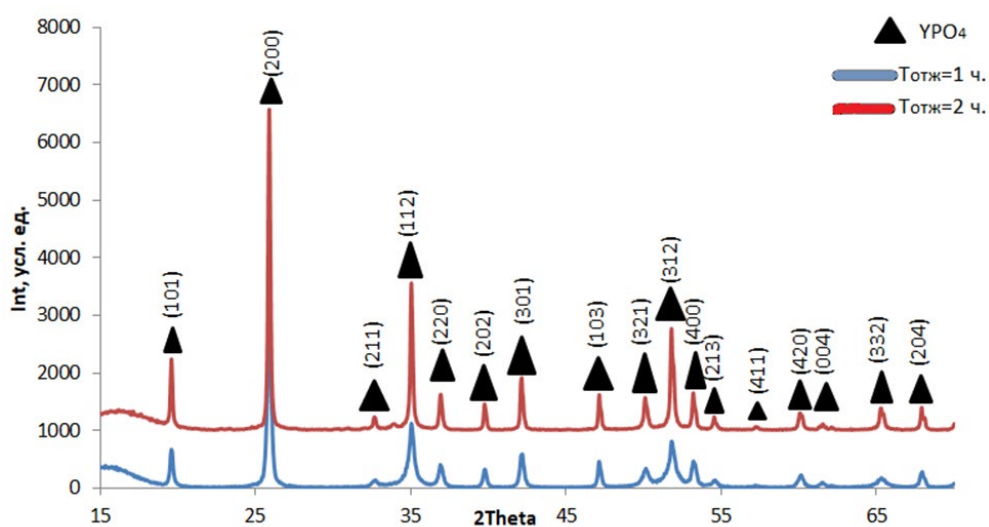


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$, спрей-пиролиз: а) отжиг 1 час и б) отжиг 2 часа

стиц образца $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ отожженного в течение 1 часа составляет 50 ± 2 нм (табл. 1). Отжиг в течение 2 часов приводит к росту ОКР до 93 ± 2 нм.

На энергодисперсионном спектре образца $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, синтезированного методом соосаждения под воздействием микроволнового излучения при pH, равном 7, регистрируются только сигналы Y, P и O (рис. 5а). Видимо, в нейтральном растворе не происходит встраивания ионов V^{5+} в решетку YPO_4 , что подтверждается и данными РФА о присутствии в этих образцах в качестве примесей различных оксидов ванадия. Увеличение pH раствора прекурсоров до 8 позволяет зафиксировать на энергодисперсионном спектре сигналы ванадия (рис. 5б). Од-

нако их интенсивность низка, реальный состав образца по ванадию практически на порядок отклоняется от номинального состава (табл. 2). Очевидно, что осуществляется лишь частичное встраивание вводимых ионов V^{5+} в решетку YPO_4 , основной массив ионов ванадия присутствует в виде примесных оксидов. И только повышение pH до 9 позволяет синтезировать образцы, реальный состав которых приближен к номинальному (табл. 2).

Морфологически образцы ванадат-фосфата иттрия, синтезированного методом соосаждения под действием микроволнового излучения при pH = 8, представлены крупными образованиями размером до 60 мкм произвольной формы,

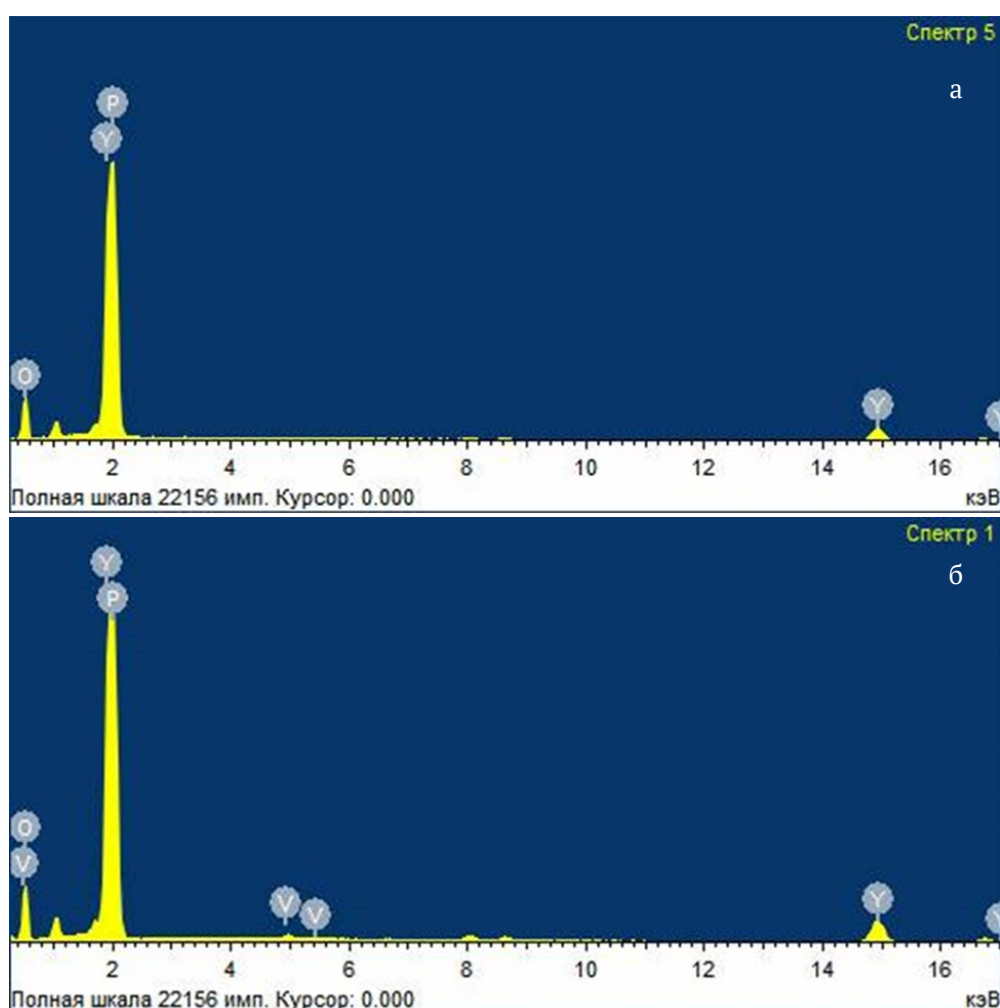


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр образцов, спрей-пиролитиз: а) $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$ (pH = 7); б) $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$ (pH = 8)

Таблица 1. Радиус ОКР частиц образцов $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$, синтезированных методом спрей-пиролитиза

Образец	D_1	D_2	D_3	D_{cp}
Образец $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ ($t_{отж} = 1$ ч)	27 ± 1	41 ± 2	54 ± 3	41 ± 2
Образец $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$ ($t_{отж} = 2$ ч)	99 ± 2	73 ± 2	106 ± 2	93 ± 2

Таблица 2. Данные элементного состава ванадат-фосфатов (pH = 7, pH = 8, pH = 9)

Номинальный состав образцов	$YV_{0.1}P_{0.9}O_4$, pH = 7	$YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, pH = 8	$YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, pH = 9
Y (номинальный), ат. %	16.6	16.6	16.6
Y (реальный), ат. %	11.94	12.2	16.18
V (номинальный), ат. %	1.6	4.16	4.16
V (реальный), ат. %	0.1	0.24	5.97
P (номинальный), ат. %	15	12.5	12.5
P (реальный), ат. %	13.74	13.78	11.42
O (номинальный), ат. %	66.6	66.6	66.6
O (реальный), ат. %	74.22	73.77	64.31
Реальный состав образцов	$YV_{0.008}P_{1.15}O_{6.21}$	$YV_{0.02}P_{1.15}O_{6.17}$	$YV_{0.36}P_{0.68}O_{3.97}$

и более мелкими аморфизированными частицами от 2 до 10 мкм (рис. 6).

По данным ПЭМ (рис. 7) частицы $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$, синтезированного методом спрей-пиролиза и отожженного при 800 °C в течение 1 часа, огранены, имеют размер в интервале 25–100 нм, наблюдается слабо выраженная агломерация (рис. 7а). Увеличение времени отжига до 2 часов способствует формированию более крупных частиц сферической формы (рис. 7б).

4. Выводы

Установлено, что метод спрей-пиролиза с последующим отжигом позволяет синтезировать нанопорошки ванадат-фосфата иттрия высокой химической гомогенности с размером в интервале

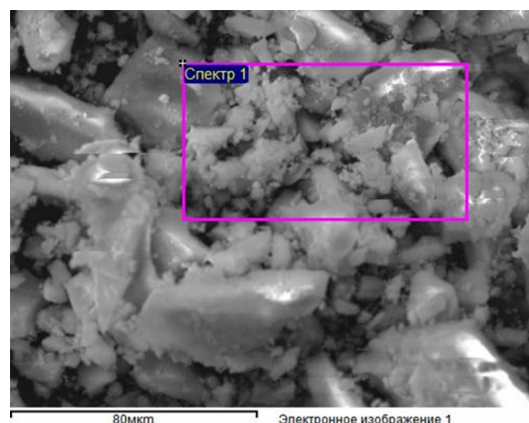


Рис. 6. РЭМ изображение порошка $YV_{0.25}P_{0.75}O_4$, синтезированного методом соосаждения под действием микроволнового излучения, (pH = 8)

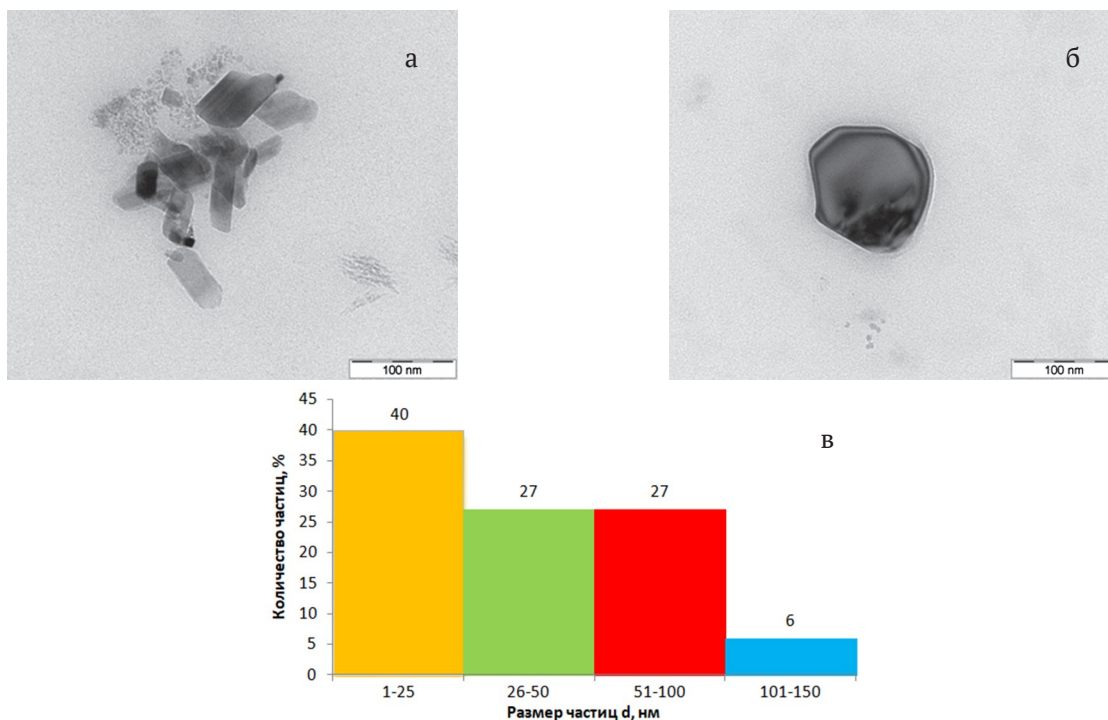


Рис. 7. ПЭМ изображение образца $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$, синтезированного методом спрей-пиролиза, в желатиновом слое: а) отжиг в режиме 800 °C, 1 час; б) отжиг в режиме 800 °C, 2 часа; в) гистограмма распределения частиц образца $YV_{0.1}P_{0.9}O_4$

20–100 нм с малой степенью агломерации. Изменение режима отжига позволяет управлять размером и формой частиц.

Синтез $Y_xV_{1-x}O_4$ методом соосаждения под действием микроволнового излучения вследствие высокой чувствительности к pH раствора прекурсоров сопровождается присутствием примесных фаз в образцах. Максимальная химическая однородность порошков ванадат-фосфата иттрия достигается при pH = 9. Дисперсия частиц по размеру велика и находится в интервале 2–80 мкм.

Благодарности

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

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Wu C., Wang Y., Jie W. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $LnPO_4:Tb$ ($Ln = La, Gd$) phosphors under VUV excitation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;436: 383–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.056>

2. Huang J., Tang L., Chen N., Du G. Broadening the photoluminescence excitation spectral bandwidth of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanoparticles via a novel core-shell and hybridization approach. *Materials*. 2019;12: 3830. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12233830>

3. Wu Y., Zhang Z., Suo H., Zhao X., Guo C. 808 nm light triggered up-conversion optical nano-thermometer $YPO_4:Nd^{3+}/Yb^{3+}/Er^{3+}$ based on FIR technology. *Journal of Luminescence*. 2019;214: 116478. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116578>

4. Xiu Z., Wu Y., Hao X., Li X., Zhang L. Uniform and well-dispersed $Y_2O_3:Eu/YVO_4:Eu$ composite microspheres with high photoluminescence prepared by chemical corrosion approach. *Colloids Surf. A*. 2012;401(5): 68–73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.021>

5. Vats B. G., Gupta S. K., Keskar M., Phatak R., Mukherjee S., Kannan S. The effect of vanadium substitution on photoluminescent properties of $KSrLa(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}:Eu^{3+}$ phosphors, a new variant of phosphovanadates. *New Journal of Chemistry*. 2016;40(2): 1799–1806. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5nj02951a>

6. Riwozki K., Haase M. Colloidal $YVO_4:Eu$ and $Y_{0.95}V_{0.05}O_4:Eu$ nanoparticles: luminescence and energy transfer processes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(51): 12709–12713. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0113735>

7. Wu C.-C., Chen K.-B., Lee C.-S., Chen T.-M., Cheng B.-M. Synthesis and VUV photoluminescence characterization of $(Y,Gd)(V,P)O_4:Eu^{3+}$ as a potential red-emitting PDP phosphor. *Chem. Mater.* 2007;19(13): 3278–3285. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm061042a>

8. Shimomura Y., Kurushima T., Olivia R., Kijima N. Synthesis of $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ red phosphor by spray pyrolysis without postheating. *The Japan Society of Applied*. 2005;44(3): 1356–1360. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.1356>

9. Lai H., Chen B., Xu W., Xie Y., Wang X., Di W. Fine particles $(Y,Gd)P_xV_{1-x}O_4:Eu^{3+}$ phosphor for PDP prepared by coprecipitation reaction. *Materials Letters*. 2006;60(11): 1341–1343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.051>

10. Singh V., Takami S., Aoki N., Hojo D., Arita T., Adschiri T. Hydrothermal synthesis of luminescent $GdVO_4:Eu$ nanoparticles with dispersibility in organic solvents. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014;16(5): 2378. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2378-2>

11. Song W.-S., Kim Y.-S., Yang H. Hydrothermal synthesis of self-emitting $Y(V,P)O_4$ nanophosphors for fabrication of transparent blue-emitting display device. *Journal of Luminescence*. 2012;132(5): 1278–1284. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.015>

12. Yu M., Lin J., Fu J., Han Y. Sol-gel fabrication, patterning and photoluminescent properties of $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ nanocrystalline thin films. *Chemical Physics Letters*. 2003;5(1-2): 178–183. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00239-2)

13. Raoufi D., Raoufi T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*. 2009;255(11): 5812–5817. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2009.01.010>

14. Shao J., Yan J., Li X., Li S., Hu T. Novel fluorescent label based on $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ for latent fingerprint detection. *Dyes and Pigments*. 2019;160: 555–562. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.033>

15. Dolinskaya Yu. A., Kolesnikov I. E., Kurochkin A. V., Man'shina A. A., Mikhailov M. D., Semenchina A. V. Sol-Gel synthesis and luminescent properties of $YVO_4:Eu$ nanoparticles. *Glass Physics and Chemistry*. 2013;39(3): 308–310. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1087659613030061>

16. Томина Е. В., Сладкопевцев Б. В., Миттова В. О., Кнурова М. В., Латышев А. Н., Миттова И. Я. Микроволновый синтез и люминесцентные свойства $YVO_4:Eu^{3+}$. Неорганические материалы. 2016;52(5): 495–498. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X16050171>

17. Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопевцев Б. В. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: патент на изобретение № 2548089. Патентообладатель ФГБОУ ВПО

«Воронежский государственный университет». № 2013133382/05; заявл. 12.11.2013; опублик. 20.05.2015.

18. Томина Е. В., Куркин Н. А., Мальцев С. А. Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и допирование его никелем. Конденсированные среды и межфазные границы. 2019;21(20): 306–312. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/768>

19. Huang J., Gao R., Lu Z., Qian D., Li W., Huang B., He X. Sol-gel preparation and photoluminescence enhancement of Li⁺ and Eu³⁺ co-doped YPO₄ nanophosphors. *Optical Materials*. 2010;32(9): 857–861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.12.011>

20. Brandon D., Kaplan W. D. *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons Ltd; 1999. 409 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470727133>

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Ласточкин Дмитрий Алексеевич, магистрант 1 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lastochkin.d1998@mail.ru

Мальцев Сергей Анатольевич, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sergmaltsev97@mail.ru

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Краткие сообщения

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3121>

Поступила в редакцию 10.12.2020

Принята к публикации 15.12.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 542.943:546.682'18

Микроволновый синтез наночастиц CaTiO_3 золь-гель методом

© 2020 В. Ф. Кострюков✉, А. Е. Игонина

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

Аннотация

Предложена методика активированного микроволновым излучением синтеза нанопорошка титаната кальция. Микроволновое воздействие, применяемое в процессе синтеза образцов CaTiO_3 , при использовании в качестве осадителя карбоната натрия позволяет получать химически однородный нанопорошок при существенном сокращении времени проведения процесса.

Ключевые слова: золь-гель, микроволновый синтез, титанат кальция, наночастицы

Для цитирования: Кострюков В. Ф., Игонина А. Е. Микроволновый синтез наночастиц CaTiO_3 золь-гель методом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 504–506. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3121>

For citation: Kostryukov V. F., Igonina A. E. Microwave synthesis of CaTiO_3 nanoparticles by the sol-gel Method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 504–506. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3121>

1. Введение

В последние годы в материаловедении актуальными задачами стали разработка методов получения и исследования особенностей свойств наночастиц и наноструктурированных материалов различного химического состава, строения и морфологии.

Оксидные соединения со структурой перовскита находят широкое применение при изготовлении твердооксидных топливных элементов, катализаторов, магнитных материалов, химических сенсоров, электродов [1, 2].

Титанат кальция известен как перспективный материал с сегнето- и параэлектрическими свойствами, широко применяется в качестве активных элементов пьезоэлектрических преобразователей, оптических модуляторов, сегнетоэлектрических запоминающих устройств, конденсаторов с высокой диэлектрической постоянной, СВЧ устройств и фотокатализаторов [3].

✉ Кострюков Виктор Федорович, e-mail: vc@cnem.vsu.ru

Золь-гель технология хорошо зарекомендовала себя, как один из способов синтезе порошков различных соединений с частицами нанометрового диапазона [4, 5].

Целью работы явилось установление влияния микроволнового воздействия на процесс синтеза наночастиц CaTiO_3 золь-гель методом.

2. Экспериментальная часть

В работе в качестве прекурсоров были использованы: кристаллогидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА CAS 10035-06-0), хлорид титана TiCl_4 (ОСЧ ТУ 6-09-4471-77), карбонат натрия Na_2CO_3 (ХЧ ГОСТ 4201-79).

Процесс синтеза наночастиц титаната кальция проводился в двух режимах – при наличии и отсутствии микроволнового излучения. Остальные параметры процесса выдерживались одинаковыми.

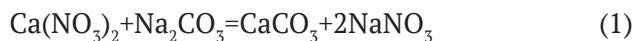
На первом этапе готовились исходные растворы: водный $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и спиртовой TiCl_4 . Далее эти растворы смешивали, кипятили в те-



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

чение определенного времени и охлаждали до комнатной температуры. При этом происходило образование TiO_2 . На этом же этапе во второй серии экспериментов осуществляли микроволновое воздействие ($P_{\text{max}} = 700$ Вт, рабочая частота 2450 МГц). При наличии микроволнового воздействия время кипячения составляло 5 мин, при его отсутствии – 20 мин.

В качестве осадителя использовали карбонат натрия в количестве, достаточном для полного осаждения компонентов. Сформированный таким образом гель фильтровали, сушили на воздухе и затем отжигали в течение часа при температуре 750 °С. При этом протекали следующие реакции:



Для исследования фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с анодом Cu ($\lambda = 0.71075$ нм). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 0-80^\circ$ с шагом 0.1. Для идентификации фаз использовали [6, 7].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, синтезированных без (а) и при наличии (б) микроволнового воздействия.

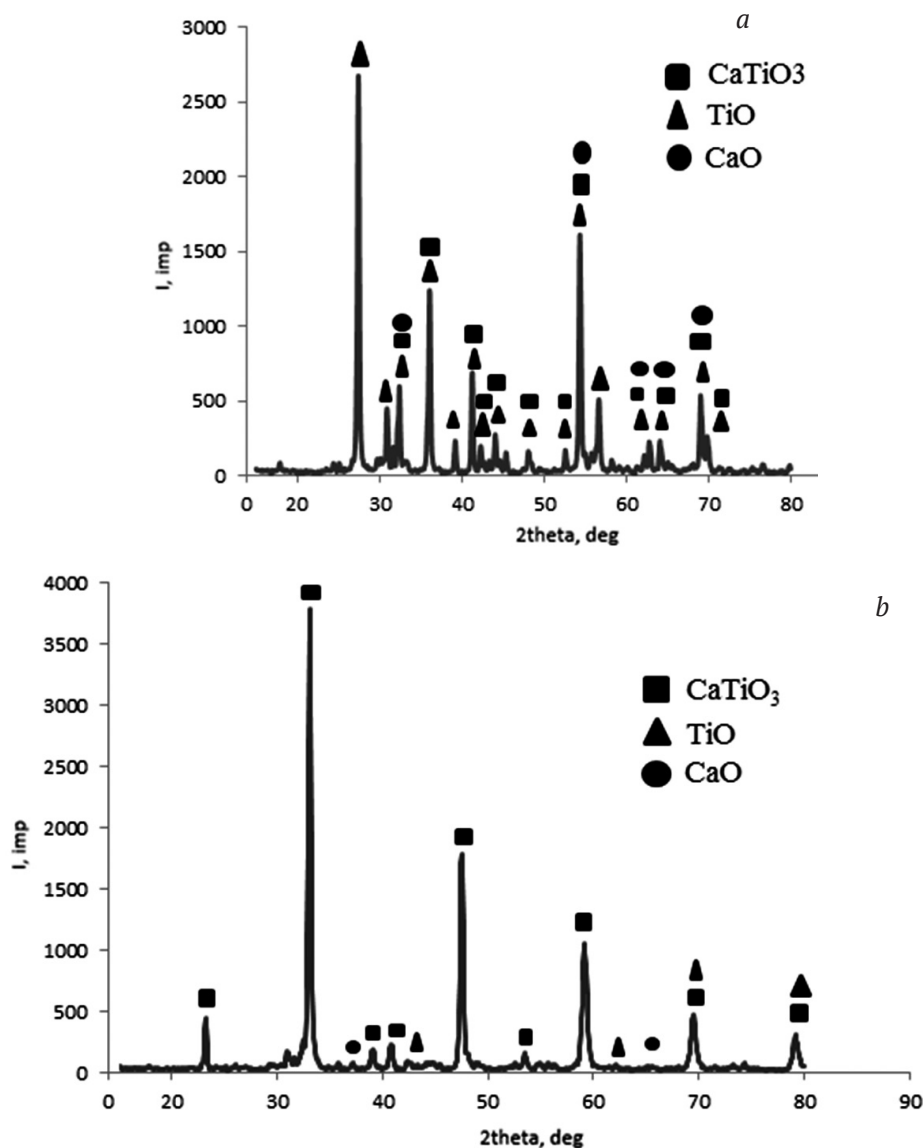


Рис. 1. Дифрактограмма порошка титаната кальция, полученного при отсутствии (а) и наличии (б) микроволнового воздействия

Для образца, полученного без микроволнового воздействия, наблюдаются ярко выраженные пики не прореагировавших исходных веществ – оксиды титана и кальция. Рефлексы, соответствующие целевому продукту – CaTiO_3 , также присутствуют, но выражены не столь отчетливо. Из чего следует, что при проведении синтеза в условиях отсутствия микроволнового воздействия добиться необходимой степени взаимодействия реагентов не удастся.

Дифрактограмма для образца, синтезированного под действием микроволнового излучения (рис. 1б) радикально отлична. Преобладающими и ярко выраженными являются пики, соответствующие титанату кальция, а пики, относящиеся к исходным реагентам присутствуют в небольшом количестве и обладают малой интенсивностью, особенно для оксида кальция.

4. Заключение

Таким образом, использование микроволнового воздействия в процессе синтеза нанокристаллического титаната кальция позволяет решить сразу две проблемы: в случае микроволнового синтеза порошок является не только более однородным по составу, с преобладанием требуемого соединения, но и имеет место существенная интенсификация процесса, заключающаяся в уменьшении времени синтеза.

Благодарности

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием 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. Zhang Q., Saito F. Effect of Fe_2O_3 crystallite size on its mechanochemical reaction with La_2O_3 to form LaFeO_3 . *Journal of Materials Science*. 2001;36(9): 2287–2290. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1017520806922>
2. Bayraktar D., Clemens F., Diethelm S., et al. Production and properties of substituted LaFeO_3 -perovskite tubular membranes for partial oxidation of methane to syngas. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27(6): 2455–2461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.004>
3. Резниченко В. А., Аверин В. В., Олюнина Т. В. Титанаты. *Научные основы, технология, производство*. М.: Наука; 2010. 72 с.
4. Суздальев И. П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. М.: КомКнига; 2006. 592 с.
5. Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит; 2007. 416 с.
6. *International Center for Diffraction Data*.
7. *X-ray diffraction data cards, ASTM*.

Информация об авторах

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>.

Игонина Анастасия Евгеньевна, студентка кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nstj.gnn@rambler.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy)

Аннотации на английском языке

Review

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3113>

Received 10 September 2020

Accepted 28 September 2020

Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Modern Approaches to the Medical Use of pH- and Temperature-Sensitive Copolymer Hydrogels (Review)

© 2020 V. A. Kuznetsov^{a, b}, P. O. Kushchev^{a, b, *}, I. V. Ostankova^{a, b}, A. Yu. Pulver^{a, c}, N. A. Pulver^{a, c}, S. V. Pavlovich^a, R. A. Poltavtseva^a

^aNational Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after Academician V.I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, ul. Akademika Oparina 4, Moscow, 117997, Russian Federation

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

^cLLC Institute of Biology of Aging, ul. Platonova 19, Voronezh, 394018, Russian Federation

Abstract

This article provides the review of the medical use of pH- and temperature-sensitive polymer hydrogels. Such polymers are characterised by their thermal and pH sensitivity in aqueous solutions at the functioning temperature of living organisms and can react to the slightest changes in environmental conditions. Due to these properties, they are called stimuli-sensitive polymers. This response to an external stimulus occurs due to the amphiphilicity (diphilicity) of these (co)polymers. The term hydrogels includes several concepts of macrogels and microgels. Microgels, unlike macrogels, are polymer particles dispersed in a liquid and are nano- or micro-objects. The review presents studies reflecting the main methods of obtaining such polymeric materials, including precipitation polymerisation, as the main, simplest, and most accessible method for mini-emulsion polymerisation, microfluidics, and layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes. Such systems will undoubtedly be promising for use in biotechnology and medicine due to the fact that they are liquid-swollen particles capable of binding and carrying various low to high molecular weight substances. It is also important that slight heating and cooling or a slight change in the pH of the medium shifts the system from a homogeneous to a heterogeneous state and vice versa. This provides the opportunity to use these polymers as a means of targeted drug delivery, thereby reducing the negative effect of toxic substances used for treatment on the entire body and directing the action to a specific point. In addition, such polymers can be used to create smart coatings of implanted materials, as well as an artificial matrix for cell and tissue regeneration, contributing to a significant increase in the survival rate and regeneration rate of cells and tissues.

Keywords: hydrogel, microgel, N-isopropylacrylamide, thermal sensitivity, pH sensitivity, heterophase polymerisation.

Funding: The study was supported by the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after Academician V.I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, within the financial support of the government order «Development and implementation of methods for restoring the endometrium based on liquid bioengineering tissue with a controlled phase transition temperature» in 2020.

For citation: Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Ostankova I. V., Pulver A. Yu., Pulver N. A., Pavlovich S. V., Poltavtseva R. A. Modern approaches to the medical use of copolymer pH- and temperature-sensitive hydrogels (review). *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 417–429. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3113>

✉ Kushchev Petr Olegovich, e-mail: peter.kuschev@gmail.com



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Information about the authors

Vyacheslav A. Kuznetsov, DSc in Chemistry, Professor of the Department of Chemistry of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, Senior Researcher at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5508-6978>.

Petr O. Kushchev, PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, Senior Researcher at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; e-mail: peter.kushev@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9715-4756>.

Irina V. Ostankova, Leading Engineer of the Department of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Senior Researcher at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; e-mail: sharcky7819@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0314-1402>.

Alexander Yu. Pulver, Senior Researcher at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation, General Director, Head of Laboratory, Institute of Biology of Aging LLC; e-mail: pulver.ibs@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6673-1859>.

Natalia A. Pulver, PhD in Medical Science, Member of the Voronezh Regional Public Chamber, Associate Professor, Department of System Analysis and Management in Medical Systems, Voronezh State Technical University, Head of the Admission Department of the Voronezh Regional Public Healthcare Institution «Voronezh City Clinical Emergency Hospital no. 10» for the provision of medical care to COVID-19 patients, Voronezh, Russian Federation, Senior Researcher at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; e-mail: elektronika10@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4549-54764>.

Stanislav V. Pavlovich, PhD in Medical Science, Professor of the Department of Obstetrics, Gynecology, Perinatology, and Reproductology of the I. M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University), Secretary of the Academic Council of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; e-mail: st.pavlovich@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1313-7079>.

Rimma A. Poltavtseva, PhD in Biology, Leading Research Scientist at the clinical immunology laboratory of the National Medical Research Center for Obstetrics, Gynecology, and Perinatology named after V. I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation; e-mail: rimpol@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8625-9205>.

Reactive Interdiffusion of Components in a Non-Stoichiometric Two-Layer System of Polycrystalline Titanium and Cobalt Oxides

© 2020 N. N. Afonin^a, V. A. Logacheva^b

^aVoronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation

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

Abstract

We demonstrated the possibility of using the mathematical form of Darken's theory, applied to the description of the Kirkendall effect in binary systems, to the description of reactive interdiffusion in non-stoichiometric polycrystalline film oxide systems with limited solubility. The aim of the study was the simulation of reactive interdiffusion under vacuum annealing of a thin film system consisting of two non-stoichiometric polycrystalline titanium and cobalt oxides. The non-stoichiometric nature of the system assumes the presence of mobile components, free interstitial cobalt and titanium cations in it. Phase formation occurs as a result of reactive interdiffusion and trapping of mobile components of the system on inter-grain traps. The proposed mechanism describes the formation of complex oxide phases distributed over the depth of the system.

A complex empirical research technique was used, involving Rutherford backscattering spectrometry, X-ray phase analysis and modelling methods. The values of the characteristic parameters of the process were determined by numerical analysis of the experimentally obtained distributions of the concentrations of the components within the developed model. During vacuum annealing of a thin film two-layer system of non-stoichiometric $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ oxides in temperature range $T = 773 - 1073$ K, the values of the individual diffusion coefficients of cobalt $D_{\text{Co}} = 5.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1.0 \text{ eV}/(kT)) \text{ cm}^2/\text{s}$ and titanium $D_{\text{Ti}} = 1.38 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-0.31 \text{ eV}/(kT)) \text{ cm}^2/\text{s}$ were determined.

It was shown that for $T = 1073$ K, the phase formation of CoTiO_3 with a rhombohedral structure occurs. The extension of the phase formation region of complex cobalt and titanium oxides increases with an increase in the vacuum annealing temperature and at 1073 K it is comparable with the total thickness of the film system.

The model allows predicting the distribution of the concentrations of the components over the depth of multilayer non-stoichiometric systems in which reactive interdiffusion is possible.

Keywords: modelling, interdiffusion reaction, Kirkendall effect, interphases, polycrystalline films, complex oxides.

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Reactive interdiffusion of components in a non-stoichiometric two-layer system of polycrystalline titanium and cobalt oxides. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 430–437. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

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

Information about the authors

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>.

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>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3114>
 Received 20 November 2020
 Accepted 15 December 2020
 Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X
 eISSN 2687-0711

Investigation of the Magnetic Properties of Amorphous Multilayer Nanostructures $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ and $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ by the Transversal Kerr Effect

©2020 E. A. Ganshina^a, V. V. Garshin^a, N. S. Builov^b, N. N. Zubar^a, A. V. Sitnikov^c,
 E. P. Domashevskaya^{b*}

^aLomonosov Moscow State University,
 GSP-1, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

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

^cVoronezh State Technical University,
 Moskovsky pr., 14, Voronezh 394026, Russian Federation

Abstract

Magnetic properties in amorphous multilayer nanostructures $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ and $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ with different content of the CoFeB magnetic alloy in metal-composite layers and inverse location of non-metallic phases C and SiO_2 in composite layers or in interlayers, were investigated by magneto-optical methods in the transversal Kerr effect (TKE) geometry.

Using the spectral and field dependences of the transversal Kerr effect TKE, it has been established that in the samples of both magnetic multilayer nanostructures (MLNS) the magneto-optical response and magnetic order are determined by the phase composition of the composite layers.

In samples of MLNS $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ with a post-percolation content of metal clusters in metal-composite layers, the maximum of absolute TKE values decrease by about 2.5 times compared with the initial amorphous $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ alloy, while the field dependences of TKE in samples of this MLNS has features that are characteristic of soft ferromagnets.

In samples of MLNS $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ with a pre-percolation content of metal clusters in the oxide SiO_{2-x} matrix of metal-composite layers, the TKE spectral dependences fundamentally differed from the TKE of the initial amorphous $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ alloy both in shape and sign. The field dependences of the TKE in the samples of this MLN were linear, characteristic of superparamagnets.

Keywords: amorphous magnetic multilayer nanostructures, metal-composite layers, nonmagnetic interlayers, magnetic clusters of CoFeB, transversal Kerr effect TKE, spectral dependences of TKE, field dependences of TKE, soft ferromagnets, superparamagnets.

Funding: This study was partially financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2020-0036.

For citation: Gan'shina E. A., Garshin V. V., Builov N. S., Zubar N. N., Sitnikov A. V., Domashevskaya E. P. Investigation of magnetic properties of amorphous multilayer nanostructures $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ and $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$ by the transversal Kerr effect. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 438–445. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3114>

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

Information about the authors

Elena A. Gan'shina, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Leading Researcher, Department of Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: eagan@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6709-158X>.

Vladimir V. Garshin, Postgraduate Student, Department of Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: irving.lambert@mail.ru.

Nikita S. Builov, Postgraduate Student of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nik-bujlov@yandex.ru.

Nikolay N. Zubar, Master of Science, Department of Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: zubar.nn16@physics.msu.ru.

Alexandr V. Sitnikov, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Professor of the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sitnikov04@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9438-9234>.

Evelina P. Domashevskaya, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Chief Researcher 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.2020.22/3115>

Received 20 August 2020

Accepted 07 October 2020

Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis, Microstructural and Electromagnetic Characteristics of Cobalt-Zinc Ferrite

© 2020 A. I. Goryachko✉, S. N. Ivanin, V. Yu. Buz'ko

Kuban State University,
14, Stavropolskaya str., Krasnodar 350040, Russian Federation

Abstract

In this study, cobalt-zinc ferrite ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) was obtained by the glycine-nitrate method followed by annealing in a high-temperature furnace at a temperature of 1300 °C. The qualitative composition and its microstructural characteristics were determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and scanning electron microscopy. The analysis of the micrographs demonstrated that the cobalt-zinc ferrite micropowder obtained after thermal annealing has an average particle size of $1.7 \pm 1 \mu\text{m}$. The analysis of XRD data showed that the annealed cobalt-zinc ferrite micropowder has a cubic crystal structure with a lattice parameter of $a = 8.415 \text{ \AA}$. Using the Scherrer and Williamson-Hall equations we calculated the average sizes of the coherent scattering regions, which were commensurate with the size of crystallites: according to the Scherrer equation $D = 28.26 \text{ nm}$ and according to the Williamson-Hall equation $D = 33.59 \text{ nm}$ and the microstress value $\epsilon = 5.62 \times 10^{-4}$ in the ferrite structure.

Using a vector network analyser, the electromagnetic properties of a composite material based on synthesized cobalt-zinc ferrite were determined. The frequency dependences of the magnetic and dielectric permeability values from the measured S-parameters of the composite material (50% ferrite filler by weight and 50% paraffin) were determined using the Nicolson-Ross-Weir method and were in the range of 0.015–7 GHz. The analysis of the graphs of the dependence of the magnetic permeability on the frequency of electromagnetic radiation revealed a resonance frequency of $f_r \approx 2.3 \text{ GHz}$. The discovered magnetic resonance in the UHF range allows the obtained material to be considered as being promising for use as an effective absorber of electromagnetic radiation in the range of 2–2.5 GHz.

Keywords: glycine-nitrate synthesis, cobalt-zinc ferrite, ferrimagnetic, microstructure, composite materials, magnetic permeability, dielectric permittivity.

For citation: Goryachko A.I., Ivanin S.N., Buz'ko V. Yu. Synthesis, microstructural and electromagnetic characteristics of cobalt-zinc ferrite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 446–452. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

✉ Goryachko Alexander Ivanovich, e-mail: Alexandr_g_i@mail.ru

Information about the authors

Goryachko Alexander Ivanovich, PhD student, Department of Theoretical Physics and Computer Technologies, Faculty of Physics and Technology, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: Alexandr_g_i@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6480-353X>.

Ivanin Sergey Nikolaevich, PhD student, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: Ivanin18071993@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>.

Buzko Vladimir Yurievich, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Radiophysics and Nanotechnology, Faculty of Physics and Technology, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: Buzkonmr@maul.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>

Received 09 October 2020

Accepted 15 November 2020

Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Thermodynamic Properties of Terbium Tellurides

© 2020 S. Z. Imamaliyeva^a, D. M. Babanly^{a,b}, V. P. Zlomanov^c, D. B. Taghiyev^a, M. B. Babanly^{a,d}^a*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan*^b*Azerbaijan State Oil and Industry University, 6/21 Azadliq ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan*^c*Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation*^d*Baku State University, 23, Academic Zahid Khalilov str., Baku AZ-1073/1, Azerbaijan*

Abstract

The paper presents the results of a study of solid-phase equilibria in the Tb–Te system and the thermodynamic properties of terbium tellurides obtained by the methods of electromotive forces and X-ray diffraction analysis. Based on the experimental data, it was established that the TbTe, Tb₂Te₃, TbTe₂ и TbTe₃ compounds are formed in the system. For the investigations of the alloys from the two-phase regions TbTe₃+Te, TbTe₂+TbTe₃, and Tb₂Te₃+TbTe₂, the EMF of concentration cells relative to the TbTe electrode was measured. The EMF of concentration cells relative to the terbium electrode was measured for the TbTe+Tb₂Te₃ region. The partial thermodynamic functions of TbTe and Tb in alloys were determined by combining the EMF measurements of both types in the 300–450 K temperature range, based on which the standard thermodynamic functions of formation and standard entropies of the indicated terbium tellurides were calculated.

Keywords: terbium tellurides, electromotive forces method, thermodynamic functions

Funding: The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain) and partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, grant EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

For citation: Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Zlomanov V. P., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Thermodynamic properties of terbium tellurides. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 453–459. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>

✉ Samira Zakir Imamaliyeva, e-mail: samira9597a@gmail.com

Information about the authors

Samira Z. Imamaliyeva, PhD in Chemistry, Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: samira9597a@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>.

Dunya M. Babanly, DSc in Chemistry, Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>.

Vladimir P. Zlomanov, DSc in Chemistry, Professor, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: zlomanov1@mail.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>.

Dilgam B. Taghiyev, Academician of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Director of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: dtagiyev@rambler.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>.

Mahammad B. Babanly, DSc in Chemistry, Professor, Corresponding Member of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Deputy-director of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku State University, Baku, Azerbaijan; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

New Thallium Tellurides with Rare Earth Elements

© 2020 S. Z. Imamaliyeva 

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences,
113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan*


Abstract

Compounds of the Tl_4LnTe_3 (Ln-Nd, Sm, Tb, Er, Tm) composition were synthesized by the direct interaction of stoichiometric amounts of thallium telluride Tl_2Te elementary rare earth elements (REE) and tellurium in evacuated (10^{-2} Pa) quartz ampoules. The samples obtained were identified by differential thermal and X-ray phase analyses. Based on the data from the heating thermograms, it was shown that these compounds melt with decomposition by peritectic reactions. Analysis of powder diffraction patterns showed that they were completely indexed in a tetragonal lattice of the Tl_5Te_3 type (space group $I4/mcm$). Using the Le Bail refinement, the crystal lattice parameters of the synthesized compounds were calculated. It was found that when the thallium atoms located in the centres of the octahedra were substituted by REE atoms, there occurred a sharp decrease in the a parameter and an increase in the c parameter. This was due to the fact that the substitution of thallium atoms with REE cations led to the strengthening of chemical bonds with tellurium atoms. This was accompanied by some distortion of octahedra and an increase in the c parameter. A correlation between the parameters of the crystal lattices and the atomic number of the lanthanide was revealed: during the transition from neodymium to thulium, there was an almost linear decrease in both parameters of the crystal lattice, which was apparently associated with lanthanide contraction. The obtained new compounds complement the extensive class of ternary compounds - structural analogues of Tl_5Te_3 and are of interest as potential thermoelectric and magnetic materials.

Keywords: thallium tellurides – REE, structural analogues of Tl_5Te_3 , differential thermal analysis, X-ray phase analysis, crystal structure.

Funding: The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain) and partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, a grant EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

For citation: Imamaliyeva S. Z. New thallium tellurides with rare earth elements. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22 (4): 460–465. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3117>

 Samira Zakir Imamaliyeva, e-mail: samira9597a@gmail.com

Information about the author

Samira Zakir Imamaliyeva, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: samira9597a@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

Received 29 September 2020

Accepted 15 November 2020

Published online: 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis and Physicochemical Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Solid Solutions

© 2020 A. S. Korsakova^a, D. A. Kotsikau^b, Yu. S. Haiduk^b✉, V. V. Pankov^b^aResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, 14 Leninskaya str., Minsk 220006, Belarus^bBelarusian State University, 4 Nezavisimosty prosp., Minsk 220030, Belarus

Abstract

Ferrimagnetic nanoparticles are used in biotechnology (as drug carriers, biosensors, elements of diagnostic sets, contrast agents for magnetic resonance imaging), catalysis, electronics, and for the production of magnetic fluids and magnetorheological suspensions, etc. The use of magnetic nanoparticles requires enhanced magnetic characteristics, in particular, high saturation magnetisation.

The aim of our study was to obtain single-phased magnetic nanoparticles of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ solid solutions at room temperature. We also studied the dependence of the changes in their structure, morphology, and magnetic properties on the degree of substitution in order to determine the range of the compounds with the highest magnetisation value.

A number of powders of Mn-substituted magnetite $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 1.8$) were synthesized by means of co-precipitation from aqueous solutions of salts. The structural and micro-structural features and magnetic properties of the powders were studied using magnetic analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and IR spectroscopy.

The X-ray phase analysis and IR spectroscopy confirm the formation of single-phase compounds with cubic spinel structures. The maximum increase in saturation magnetization as compared to non-substituted magnetite was observed for $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ ($M_s = 68 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ at 300 K and $M_s = 85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ at 5 K). This is associated with the changes in the cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites.

A method to control the magnetic properties of magnetite by the partial replacement of iron ions in the magnetite structure with manganese has been proposed in the paper. The study demonstrated that it is possible to change the magnetisation and coercivity of powders by changing the degree of substitution. The maximum magnetisation corresponds to the powder $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$. The nanoparticles obtained by the proposed method have a comparatively high specific magnetisation and a uniform size distribution. Therefore the developed materials can be used for the production of magnetorheological fluids and creation of magnetically controlled capsules for targeted drug delivery and disease diagnostics in biology and medicine (magnetic resonance imaging).

Keywords: solid solution, magnetic nanoparticles, spinel, specific magnetization.

For citation: Korsakova A. S., Kotsikau D. A., Haiduk Yu. S., Pankov V. V. Synthesis and physicochemical properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ solid solutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 466–472. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

✉ Yulyan S. Haiduk, e-mail: j_hajduk@bk.ru (corresponding author)

Information about the authors

Alina S. Korsakova, intern, research fellow, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: korsakova@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8898-4726>.

Dzmitry A. Kotsikau, PhD in Chemistry, Associate Professor, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: kotsikau@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>.

Yulyan S. Haiduk, research fellow, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: j_hajduk@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>.

Vladimir V. Pankov, DSc in Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus; e-mail: pankov@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>.

Development of Ideas About the Rheological Behaviour of Building Mixtures Taking into Account Fractal-Cluster Processes in Their Structure Formation

© 2020 A. A. Ledenev^a, V. T. Pertsev^b, O. B. Rudakov^b, D. E. Barabash^a

^aAir Force Military Educational and Scientific Centre “Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin” (Voronezh), 54a St. Bolshevnikov ul., Voronezh 394064, Russian Federation

^bVoronezh State Technical University, 14 Moskovsky pr., Voronezh 394026, Russian Federation

Abstract

Development of theoretical ideas about the mechanism of the rheological behaviour of building mixtures and the experimental assessment of their rheological properties is a relevant area of physiochemical research of materials. To assess the changes in rheological properties when varying the component composition of building mixtures, it is important to use quantitative indicators characterising the microstructure of the mixtures. Revealing the regularities of the formation of heterogeneous microstructures makes it possible to assess their correlation with the rheological properties of building mixtures at the macro level. The aim of the paper is to discuss the results of the implementation of methodological approaches, theoretical modelling, and experimental assessment of the quantitative indicators of the rheological properties of typical building mixtures.

The experimental research methodology is based on the assessment of the rheological properties of heterogeneous dispersed systems (HDS), taking into account fractal-cluster manifestations in their microheterogeneous component. The experiment was carried out using model HDS containing the components of building mixtures. Their rheological properties were determined by rotational viscometry with different compositions of HDS. The fractal dimension D was used for a quantitative assessment of the structural and rheological properties and identification of the patterns of their change depending on the composition of mixtures. The value was determined by mathematical modelling.

We analysed model concepts of the rheological behaviour of building mixtures. It was shown that the existing rheological models of an elastic-viscous-plastic medium did not give a complete description of the processes of formation and destruction of the microstructure of concentrated HDS (building mixtures). We carried out an experimental assessment of the effect of the properties of solid phase particles on the change in the structural and rheological characteristics of HDS, taking into account the fractal-cluster principles of their structure formation.

We specified the ideas about the mechanism of rheological behaviour of building mixtures. They take into consideration the processes of the formation and destruction of fractal-cluster formations in the microstructure of HDS. It was shown that the fractal dimension D can be one of the quantitative characteristics of the structural and rheological properties. We determined the correlation between the fractal dimension D and other experimental rheological characteristics: the ultimate shear stress and effective viscosity. The obtained results can be used to regulate rheological properties and optimise the technological processes for the manufacture of building materials and products.

Keywords: heterogeneous dispersed systems, rheological properties, building mixtures, modelling, fractal-cluster structures.

For citation: Ledenev A. A., Pertsev V. T., Rudakov O. B., Barabash D. E. Development of ideas about the rheological behaviour of building mixtures taking into account fractal-cluster processes in their structure formation. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 473–480. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3059>

✉ Andrey A. Ledenev, e-mail: ledenoff@mail.ru

✉ Oleg B. Rudakov, e-mail: robi57@mail.ru

Information about the authors

Andrey A. Ledenev, PhD in Technical Sciences, senior research fellow, Air Force Military Educational and Scientific Centre “Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin”, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ledenoff@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2493-8952>.

Viktor T. Pertsev, DSc in Technical Sciences, Professor, professor of the Department for Technology of Construction Materials, Products, and Structures, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: perec_v@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8882-4930>.

Oleg B. Rudakov, DSc in Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: robi57@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>.

Dmitriy E. Barabash, DSc in Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Survey and Design of Airfields, Air Force Military Educational and Scientific Centre "Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation; e-mail: barabash60170@yandex.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9438-8082>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3118>

Received 26 September 2020

Accepted 15 October 2020

Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Estimation of Diffusion-Kinetic and Thermodynamic Properties of Al-Sm-H Alloys

© 2020 V. O. Lukyanova[✉], I. Yu. Gots

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politekhnikeskaya str., Saratov 410054, Russian Federation

Abstract

Metal hydride systems for hydrogen storage are now commercially manufactured and the demand for them is constantly growing. Metal hydrides have the following features: a unique combination of properties of metal-hydrogen systems; extremely high volumetric densities of hydrogen atoms in the metal matrix; a wide range of operating pressures and temperatures; the selectivity of the hydrogen absorption process; significant changes in the physical properties of the metal when it is saturated with hydrogen; their catalytic activity, etc. The purpose of our research was to study the effect of the temperature of cathodic polarisation on the diffusion-kinetic, thermodynamic, and physical properties of Al-Sm-H alloys.

In our study we used electrodes of Al-Sm-H alloys obtained electrochemically using cathodic intercalation from a 0.5 M dimethylformamide solution of samarium salicylate at $E_{cp} = -2.9$ V (relative to the non-aqueous silver chloride electrode) and the temperature of 25 °C for 1 hour. We used the electromotive force method to determine the thermodynamic properties: Gibbs free energy (ΔG), entropy (ΔS), and enthalpy (ΔH). The potentiostatic method was used to calculate the diffusion-kinetic properties: intercalation constants, adsorption, switching current density, and the diffusion coefficient. The microstructural analysis allowed us to determine the effect of the temperature on the changes in the surface morphology. The study showed that an increase in the temperature results in an increase in ΔG , ΔS , and ΔH , which means that at higher temperatures the degree of the system disorder increases. Nevertheless, the calculated characteristics comply with the existing literature.

Keywords: electromotive force method, rare earth elements, aluminum matrix, hydrogen, potentiostatic method, microstructure, diffusion-kinetic characteristics.

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-33-90150).

For citation: Lukyanova V. O., Gots I. Yu. Estimation of diffusion-kinetic and thermodynamic properties of Al-Sm-H alloys. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 481–488. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3118>

✉ Victoriya O. Lukyanova, e-mail: lukyanova.viky@yandex.ru

Information about the authors

Victoria O. Lukyanova, postgraduate student, Department of the Materials Chemistry and Chemical Technology, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation; e-mail: lukyanova.viky@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4656-3573>.

Irina Yu. Gots, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Materials Science and Biomedical Engineering, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation; e-mail: gozt2001@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-5839-301X>.

Structural Rearrangement of $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Films with Pulse Photon Annealing

© 2020 V. A. Terekhov^a, E. I. Terukov^b, Yu. K. Undalov^b, K. A. Barkov^{a✉}, I. E. Zanin^a, O. V. Serbin^a, I. N. Trapeznikova^b

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

^bIoffe Institute,
26 Politekhnikeskaya str., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

Abstract

Amorphous SiO_x films with silicon nanoclusters are a new interesting material from the standpoint of the physics, technology, and possible practical applications, since such films can exhibit photoluminescence due to size quantization. Moreover, the optical properties of these structures can be controlled by varying the size and the content of silicon nanoclusters in the SiO_x film, as well as by transforming nanoclusters into nanocrystals by means of high-temperature annealing. However, during the annealing of nonstoichiometric silicon oxide, significant changes can occur in the phase composition and the structure of the films. The results of investigations on the crystallization of silicon nanoclusters in a SiO_x matrix have shown that, even a very fast method of annealing using PPA leads to the formation of large silicon crystallites. This also causes the crystallization of at least a part of the oxide phase in the form of silicon hydroxide $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_2$. Moreover, in films with an initial content of pure silicon nanoclusters $\leq 50\%$, during annealing a part of the silicon is spent on the formation of oxide, and part of it is spent on the formation of silicon crystals. While in a film with an initial concentration of silicon nanoclusters $\geq 53\%$, on the contrary, upon annealing, there occurs a partial transition of silicon from the oxide phase to the growth of Si crystals.

Keywords: silicon nanoclusters, silicon nanocrystals, silicon suboxides, pulse photon annealing, PPA, ultrasoft X-ray emission spectroscopy, USXES.

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 19-32-90234.

A part of work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of government order No. FZGU-2020-0036.

For citation: Terekhov V. A., Terukov E. I., Undalov Yu. K., Barkov K. A., Zanin I. E., Serbin O. V., Trapeznikova I. N. Structural rearrangement of $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ films with pulse photon annealing. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 489–495. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3119>

✉ Konstantin. A. Barkov, e-mail: barkov@phys.vsu.ru

Information about the authors

Vladimir A. Terekhov, DSc in Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State and Nanostructure Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ftt@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0668-4138>.

Evgeny I. Terukov, DSc in Technical Sciences, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Properties of Semiconductors, Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4818-4924>.

Yury K. Undalov, PhD in Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physical and Chemical Properties of Semiconductors, Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: undalov@mail.ioffe.ru.

Konstantin A. Barkov, PhD student, Head of the Laboratory, Department of Solid State and Nanostructure Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: barkov@phys.vsu.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>.

Igor E. Zanin, PhD in Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of General Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: iezan@mail.ru

Oleg V. Serbin, PhD in Physics and Mathematics, Assistant Professor of the Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: deanery@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2407-1183>.

Irina N. Trapeznikova, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: trapez@mail.ioffe.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2244-8370>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

ISSN 1606-867X

Received 30 October 2020

eISSN 2687-0711

Accepted 15 November 2020

Published online 25 December 2020

The Synthesis of Nanophosphors $YV_xV_{1-x}O_4$ by Spray Pyrolysis and Microwave Methods

© 2020 E. V. Tomina^{a, b}✉, D. A. Lastochkin^a, S. A. Maltsev^a

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

^bVoronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov,
ul. Timiryazeva, 8, Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

Due to rare earth doping, phosphates and vanadates are the leading materials for the synthesis of phosphors due to their thermal stability, low sintering temperature, and chemical stability. Phosphors in the nanoscale state are of particular interest. The simple, fast, and scalable synthesis of nanophosphors with high chemical homogeneity is a priority task. The purpose of this work was to synthesize powders of mixed yttrium vanadate-phosphate crystals of various compositions by coprecipitation under the action of microwave radiation and spray pyrolysis, as well as to compare the characteristics of the obtained samples.

Samples of $YV_xP_{1-x}O_4$ of different compositions were synthesized by coprecipitation under the action of microwave radiation and spray pyrolysis in different modes. In the case of the synthesis of yttrium vanadate-phosphate $YV_xP_{1-x}O_4$ by spray pyrolysis followed by annealing, according to the X-ray phase analysis data, single-phase nanopowders were formed. The morphological characteristics of the samples were revealed by the methods of transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. Depending on the annealing conditions, the samples were either faceted or spherical particles less than 100 nm in size. The composition of the $YV_xP_{1-x}O_4$ samples synthesized by the coprecipitation method under the action of microwave radiation strongly depended on the pH of the precursor solution. The minimum content of impurity phases was reached at pH 9.

Spray pyrolysis allows the synthesis of yttrium vanadate phosphate $YV_xP_{1-x}O_4$ nanopowders of high chemical homogeneity with a particle size of less than 100 nm. The maximum chemical homogeneity of yttrium vanadate-phosphate powders was achieved at pH = 9 during the synthesis of $YV_xP_{1-x}O_4$ by coprecipitation under the action of microwave radiation. However, the particle size dispersion was large, within the range of 2–60 μm.

Keywords: phosphors, microwave synthesis, spray pyrolysis, nanopowders, yttrium vanadate-phosphate.

For citation: Tomina E. V., Lastochkin D. A., Maltsev S. A. The synthesis of nanophosphors $YV_xV_{1-x}O_4$ by spray pyrolysis and microwave methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 496–503. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

✉ Elena V. Tomina, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Information about the authors

Elena V. Tomina, DSc in Chemistry, Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Dmitry A. Lastochkin, 1st year Master's degree student Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lastochkin.d1998@mail.ru

Sergey A. Maltsev, 2nd year Master's degree student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sergmaltsev97@mail.ru

Short communications

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3121>

Received 01 December 2020

Accepted 15 December 2020

Published online 25 December 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Microwave Synthesis of CaTiO₃ Nanoparticles by the Sol-Gel Method

© 2020 V. F. Kostryukov✉, A. E. Igonina

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

Abstract

A technique for the microwave-activated synthesis of calcium titanate nanopowder was proposed. The microwave effect used in the synthesis of CaTiO₃ samples when using sodium carbonate as a precipitant allowed obtaining a chemically homogeneous nanopowder with a significant reduction of the process time.

Keywords: sol-gel, microwave synthesis, calcium titanate, nanoparticles.

For citation: V. F. Kostryukov, A. E. Igonina. Microwave synthesis of CaTiO₃ nanoparticles by the sol-gel method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(4): 504–506. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3121>.

✉ Viktor F. Kostryukov, e-mail: vc@cnem.vsu.ru

Information about the authors

Victor F. Kostryukov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Associate Professor at the Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>.

Anastasia E. Igonina, student at the Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nstj.gnn@rambler.ru.