

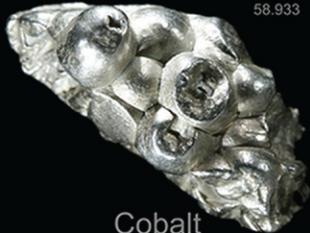
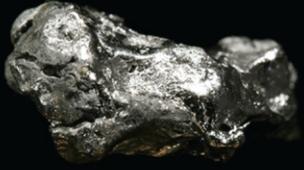
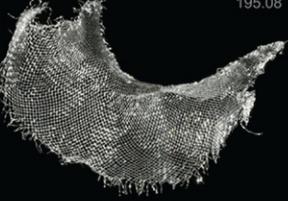
# Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

# Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznyye Granitsy  
PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 23, № 1  
Vol. 23, No. 1  
2021

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

# Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 23, № 1, 2021

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

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

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

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

## УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки); 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

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

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

Дата выхода в свет 30.03.2021  
Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 19,3  
Тираж 50 экз. Заказ 149

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

Цена – свободная

Подписной индекс в объединенном  
каталоге «Пресса России» 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, 2021

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

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

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

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

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

## РЕДКОЛЛЕГИЯ:

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

В. И. Васильева, 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)

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)

О. А. Козадеров, д-р хим. наук (Воронеж)

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

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

В. В. Никоненко, д-р хим. наук, профессор (Краснодар)

О. В. Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

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

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

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

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

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

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

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

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

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

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

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

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)

## СОДЕРЖАНИЕ

## ОБЗОР

*Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П.*  
Цинк-никелевые сплавные покрытия:  
кинетика электроосаждения, коррозия  
и селективное растворение. Обзор

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

*Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж.,  
Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М.,  
Маммадова Ф. М.*

Поверхность ликвидуса квазитройной  
системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

*Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н.,  
Овчинников О. В., Смирнов М. С.,  
Перепелица А. С., Паршина А. С.*

Спектральные проявления плазмон-экси-  
тонного взаимодействия квантовых точек  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  с наночастицами серебра и золота

*Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И.,  
Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А.,  
Бабанлы М. Б.*

Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{TlBiTe}_2-  
\text{TlTbTe}_2$

*Леньшин А. С., Лукин А. Н., Пешков Я. А.,  
Канныкин С. В., Азапов Б. Л., Середин П. В.,  
Домашевская Э. П.*

Особенности двухстадийного формирования  
структур макропористого и мезопористого  
кремния

*Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г.,  
Дерепко В. Н., Чевычелова Т. А., Леонова Л. Ю.,  
Перепелица А. С., Кондратенко Т. С.*

Люминесцентные свойства коллоидных  
смесей квантовых точек  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$   
с наночастицами золота

*Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А.,  
Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В.*

Детектирование озона в воздухе полупро-  
водниковыми газовыми сенсорами  
на основе оксида палладия (II)

*Самойлов А. М., Пелипенко Д. И.,  
Кураленко Н. С.*

Расчет области нестехиометрии нанокрис-  
таллических пленок оксида палладия (II)

3 *Спиридонова Т. С., Савина А. А.,  
Кадырова Ю. М., Белых Е. П., Хайкина Е. Г.*  
Новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ):  
синтез и свойства

16 *Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С.*  
Фазовые равновесия жидкость-пар  
и термодинамические свойства растворов  
бинарных систем этилбензол –  
н-алкилбензолы

*Томина Е. В., Павленко А. А., Куркин Н. А.*  
Синтез нанопорошка феррита висмута,  
допированного ионами эрбия

25 *Ушаков С. Н., Усламина М. А., Пыненков А. А.,  
Мишкин В. П., Нищев К. Н., Кузнецов С. В.,  
Чернова Е. В., Федоров П. П.*  
Выращивание и физические свойства  
монокристаллов  $\text{CaSrBaF}_6$

32 *Шалаев П. В., Бондина Е. В., Санькова Н. Н.,  
Пархомчук Е. В., Долгушин С. А.*  
Синтез и экспериментальное исследование  
жидких дисперсий магнитных  
флуоресцентных полистирольных микросфер

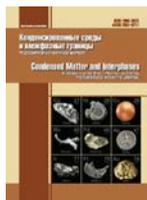
41 *Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л.,  
Руднев И. А.*  
Синтез, структура и сверхпроводящие  
свойства тонкопленочных слоистых  
композиатов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  как  
компонентов ВТСП-лент второго поколения

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

49 Поздравляем профессора  
Александра Викторовича Введенского

Правила для авторов – редакция 2021 года

56 Аннотации на английском языке



## Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>**Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор**Д. В. Бурляев<sup>1</sup>, О. А. Козадеров<sup>1✉</sup>, П. Волович<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris,  
11 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France**Аннотация**

Обзор литературы посвящен закономерностям электроосаждения цинк-никелевых сплавов, включая кинетику катодного восстановления цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов в аммиачно-хлоридных, сульфатных и глицинатных электролитах осаждения. Рассмотрены данные о противокоррозионной эффективности цинк-никелевых покрытий, обобщены основные закономерности селективного растворения сплавов системы Zn-Ni. Выявлена роль добавки глицина к аммиачно-хлоридному электролиту осаждения в модификации морфологических и противокоррозионных свойств покрытий.

**Ключевые слова:** электроосаждение, кинетика, цинк-никелевые покрытия, аммиачно-хлоридный электролит, глицин, выход по току, коррозия, селективное растворение, вольтамперометрия, хроноамперометрия

**Для цитирования:** Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П. Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**For citation:** Burliaev D. V., Kozaderev O. A., Volovitch P. Zinc-nickel alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion, and selective dissolution. A review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**1. Введение**

Цинк-никелевые покрытия существенно превосходят по противокоррозионным свойствам покрытия из чистого цинка, а также обладают отличными физическими характеристиками [1], что обуславливает их широкое применение в авиационной [2, 3], авиакосмической [4], автомобильной отраслях [1–5]. Покрытия на основе цинка с содержанием 10–18 ат. % Ni характеризуются наилучшими механическими характеристиками и защитными свойствами по отношению к стали [6–11], поскольку состоят преимущественно из обогащенной цинком  $\gamma$ -фазы, обладающей наиболее высокими коррозионным сопротивлением, твердостью и прочностью [1–14]. Основным

методом получения Zn,Ni-покрытий является катодное электроосаждение [15–24], в связи с этим актуальной задачей является изучение кинетических закономерностей электрохимического синтеза таких покрытий, а также особенностей формирования их противокоррозионных свойств и повышения электрокаталитической активности.

**2. Цинк-никелевые сплавы: общая характеристика и получение**

Анализ фазовой диаграммы системы Zn–Ni [6] позволяет сделать вывод о сложном характере взаимодействия компонентов, типичном для систем типа Zn – переходный металл. Фазе  $\gamma$ , составляющей основу наиболее устойчивых к коррозионному разрушению Zn,Ni-покрытий, отвечает область гомогенности 74–85 ат. % Zn. Она кристаллизуется из расплава при 881 °C и может

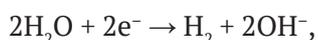
✉ Козадеров Олег Александрович,  
e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П. 2021



быть описана различными формулами, например,  $NiZn_3$ ,  $Ni_2Zn_{11}$ ,  $Ni_3Zn_{10}$ ,  $Ni_4Zn_{22}$ ,  $Ni_5Zn_{21}$  [7,8]. Механическая твердость сплава достигает максимума и стабилизируется при содержании никеля более 20 ат. %, что также улучшает термическую стабильность сплавов [9, 10]. Противокоррозионные и механические свойства сплавных цинк-никелевых покрытий сильно зависят от фазового состава, при этом наиболее устойчивы к коррозионному разрушению гомогенные покрытия, состоящие из  $\gamma$ -фазы состава  $Ni_2Zn_{11}$  (или  $Ni_5Zn_{21}$ ) и соответствующие содержанию никеля 10-18 % (масс.) [2, 4, 11, 12].

Электроосаждение является основным методом получения цинк-никелевых сплавных покрытий [1–15]. Особенностью данного процесса для Zn,Ni-систем является протекание по механизму аномального соосаждения: более электроотрицательный компонент (цинк) осаждается в первую очередь, несмотря на присутствие в растворе более электроположительного компонента – никеля. Механизм этого процесса хорошо изучен в хлоридных и сульфатных растворах [16–18]. Аномальное соосаждение объясняют механизмом гидроксидного подавления (hydroxide suppression mechanism). Дело в том, что параллельно с электроосаждением протекает побочный процесс выделения водорода по реакции:



в ходе которой происходит подщелачивание среды. Увеличение pH раствора электролита способствует образованию адсорбционного гидроксида цинка  $Zn(OH)_{2(адс)}$ . Таким образом, металлический цинк восстанавливается на катоде из образовавшейся адсорбированной гидроксидной пленки, препятствующей транспорту никеля к поверхности электрода. В итоге подавляется восстановление никеля и водорода [19, 20]. Наряду с механизмом гидроксидного подавления гипотеза осаждения цинка при недонапряжении (underpotential deposition, UPD) также предлагается для объяснения аномального соосаждения [20, 21].

Качество синтезируемого Zn,Ni-покрытия существенно зависит от ряда факторов: состава и pH электролита осаждения, гидродинамического режима, плотности тока или электродного потенциала осаждения, температуры, материала, используемого в качестве подложки для осаждения [21, 22], варьирование которых приводит к изменению не только химического и фазового состава покрытий, но и выхода по току, морфо-

логии, декоративных и противокоррозионных характеристик [21–24]. Так, при изучении влияния материала подложки на процесс электроосаждения цинк-никелевых сплавов показано, что в случае осаждения на медную подложку покрытие получается более однородным по химическому составу по сравнению с покрытием, осажденным на стальную подложку. Природа подложки также может оказывать влияние на фазовый состав покрытий и на его механические свойства [23].

Покрытия сплавом цинк-никель осаждают из электролитов различного состава, включая оксалатные [25], цитратные [26], сульфатные [27], хлоридные [28], сульфатно-хлоридные [29], этилендиаминовые [30], аммиакатные и хлоридно-аммиакатные [29,31] растворы. По экологическим причинам, а также ввиду невысокой производительности и дороговизны в настоящее время менее популярны цианидные, сульфаматные и пирофосфатные электролиты [29].

Электролиты осаждения часто содержат различные добавки, оказывающие существенное влияние на свойства синтезируемых сплавов. Широко используют комплексообразующие добавки, обеспечивающие более компактную морфологию покрытий, мелкозернистость, гладкость, характерный блеск: ацетат натрия в слабощелочных электролитах [32], амины и 5,5'-диметилгидантоин [24] в сильнощелочных (pH = 9–10) электролитах [24], сахарин (pH = 13–14) [33], полиэтиленгликоль, кумарин, пиперональ и ванилин (pH = 14) [34], желатин в кислотных электролитах [35], борную кислоту, глицерин, маннитол, сорбитол (pH = 1–3) [36,37] и многие другие.

На примере щелочного раствора электролита с добавкой 5,5'-диметилгидантоина показано, что увеличение содержания никеля в растворе электролита повышает его атомную долю в покрытии. При этом, однако, существенно снижается выход по току процесса электроосаждения сплава, вероятно, за счет ускорения побочного процесса – выделения водорода. Аналогичное влияние оказывает также увеличение катодной плотности тока. Влияние же температуры является неоднозначным. Действительно, зависимость содержания никеля в покрытии от температуры носит экстремальный характер, при этом увеличение температуры способствует росту выхода по току целевого процесса. Предположительно, такой рост обусловлен катодной деполаризацией и увеличением перенапряжения выделения водорода. Возрастание скорости перемешивания электролита, вероятнее всего,

ускоряет диффузионно-контролируемое образование гидроксида цинка, а потому способствует увеличению скорости осаждения цинка и, как следствие, уменьшению содержания никеля в покрытии. Это, в свою очередь, увеличивает выход по току за счет снижения вклада реакции выделения водорода в общую скорость катодного процесса [24, 31, 38, 40–42].

Указанные выше факторы могут оказывать существенное влияние на морфологию осаждаемых покрытий. Так, увеличение концентрации никеля в электролите приводит к росту шероховатости и неоднородности поверхности [24].

Преимуществом кислотных электролитов является несколько большее содержание никеля в осаждаемом сплаве, что улучшает противокоррозионные характеристики покрытий. С другой стороны, покрытия, синтезируемые из щелочных электролитов, могут отличаться более компактной морфологией поверхности за счет замедления электроосаждения и уменьшения скорости побочного процесса выделения водорода. Однако в большинстве случаев кислотные электролиты являются более доступными и экологически безопасными [43]. Среди кислотных растворов аммиачно-хлоридный электролит осаждения является оптимальным с точки зрения экологической безопасности, дешевизны и доступности компонентов, простоты приготовления, возможности работы в условиях комнатной температуры, химического и фазового составов синтезируемых Zn,Ni-покрытий. Полилигандные аммиачно-хлоридно-глицинатные растворы с  $\text{pH} < 7$  являются перспективными электролитами осаждения сплавов системы цинк-никель [4, 11, 14]. Добавка аминоксусной кислоты улучшает морфологию покрытий, снижая скорость реакции выделения водорода, тем самым повышая выход по току целевого процесса электроосаждения [4, 11, 14, 38].

### 2.1. Кинетика катодного осаждения цинка, никеля и цинк-никелевых сплавов

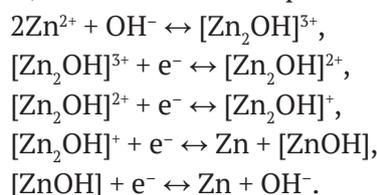
Согласно многочисленным исследованиям кинетика катодного восстановления цинка сильно зависит от состава электролита. Действительно, для простых электролитов (сульфатный, хлоридный, цианидный), не содержащих добавок, процесс электроосаждения определяется преимущественно концентрационной поляризацией, в то время как после добавления к электролиту органических веществ большую роль начинают играть адсорбционные процессы [44, 45].

В работе [46] показано, что в аммиачно-хлоридном электролите с течением времени меня-

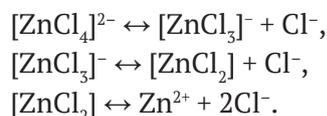
ется лимитирующая стадия процесса. Анализ хроноамперограмм осаждения, перестроенных в критериальных для диффузионного контроля коттрелевых координатах  $i - t^{-1/2}$ , показывает, что в начальный момент времени кривые не экстраполируются в начало координат. Это свидетельствует, скорее всего, о протекании на межфазной границе некоторой кинетической стадии, например, гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть адсорбция разряжающихся гидратированных ионов цинка или гидроксида цинка. Вероятность данного процесса растет со временем электроосаждения, поскольку при этом увеличивается pH приэлектродного слоя.

С увеличением продолжительности процесса зависимость  $i - t^{-1/2}$  экстраполируется в начало координат, что указывает уже на установление диффузионного контроля процесса электровосстановления цинка. При этом расчетная величина коэффициента диффузии свидетельствует о том, что процесс диффузионного массопереноса разряжающихся частиц протекает, скорее всего, в твердой фазе, а именно - в пленке, сформированной на поверхности электрода из адсорбирующихся и разряжающихся частиц. Порядок реакции по цинку близок к единице при потенциале  $-1.05$  В и равен 1.5 при потенциале  $-1.1$  В. Это свидетельствует об ускорении электровосстановления цинка при смещении потенциала осаждения в отрицательную область. С течением времени определяющим становится новый гетерогенный процесс - кристаллизация с образованием двумерных зародышей. Подтверждением тому служит спрямление хроноамперограмм в критериальных координатах  $\lg(i/t) - t^2$  [46].

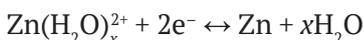
Согласно [47] в катодном процессе осаждения цинка при  $\text{pH} > 2$  электрохимическим стадиям предшествует быстрая химическая реакция образования двухъядерного гидрооксокомплекса цинка. Исходя из этого был предложен следующий механизм электрохимического процесса:



При этом в хлоридных электролитах восстановлению цинка предшествуют реакции диссоциации неустойчивого комплекса  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ :



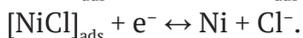
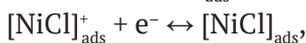
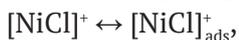
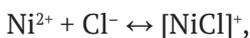
Разряд ионов цинка в данном случае протекает из гидратированных ионов [47,48]:



Зародышеобразование в ходе электроосаждения цинка из сульфатных растворов происходит мгновенно при  $\text{pH} \sim 2$ . С ростом  $\text{pH}$  раствора до 4 непрерывная нуклеация начинает преобладать над мгновенной. Предположительно, это связано с ускорением образования адсорбированной частицы  $\text{ZnOH}_{(\text{адс})}$ , блокирующей активные центры осаждения на поверхности подложки [49].

Установлено [50], что для хлоридного электролита осаждения характерна 3D-нуклеация цинка. При этом при малых концентрациях  $\text{ZnCl}_2$  (от 0.01 до 0.1 М) нуклеация протекает непрерывно, а при увеличении концентрации соли до 0.6 М – мгновенно. Цинк находится преимущественно в комплексной форме  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ .

При электроосаждении никеля по сравнению с цинком больший вклад в общую скорость катодного процесса вносит реакция выделения водорода [51]. Согласно диаграмме распределения [52], в хлоридных электролитах никелирования никель находится преимущественно в форме  $[\text{NiCl}]^+$ , поэтому предположительный механизм катодного осаждения никеля может быть представлен следующим образом [51, 52]:



При этом в условиях небольшого перенапряжения предпоследняя реакция переноса заряда рассматривается, предположительно, как лимитирующая, в то время как при дальнейшем смещении потенциала осаждения в отрицательную область лимитирующей стадией становится диффузия ионов никеля к поверхности электрода [51, 52].

Для установления основных закономерностей электроосаждения пленочных сплавов системы цинк-никель широко используется метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Анализ зависимости плотности катодного тока в максимуме вольтамперограммы от квадратного корня из скорости развертки потенциала подтверждает, что стадия диффузионного массопереноса является как минимум одной из лимитирующих стадий [50, 53–60]. При этом потенциал максимума пика на катодных вольтамперограммах смещается с увеличением скорости

развертки и линейно зависит от логарифма скорости развертки, следовательно, стадия переноса заряда протекает необратимо [61].

В присутствии аминокислот в электролите осаждения [62–64] также наблюдается рост тока пика ( $i_p$ ) с увеличением скорости сканирования потенциала пропорционально  $V^{1/2}$ , что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. В то же время значения критерия Семерано  $X_c$  для растворов с глицином, аланином и серином составляют 0.35, 0.35 и 0.38 соответственно, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этих растворах [62, 65]. Свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда является также смещение потенциала пика в исследуемых электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала в отрицательную сторону и линейная зависимость его от  $\lg V$ . Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости  $i_p - V^{1/2}$  не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о вкладе побочной реакции выделения водорода в процесс осаждения никеля [62]. О наличии диффузионных ограничений свидетельствует линейная зависимость  $i_p$  от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода  $w^{1/2}$  в исследуемых растворах в диапазоне значений  $w$  от 2 до 17 об/с. При скоростях вращения дискового электрода  $w = 17 \div 25$  об/с ток практически не зависит от скорости вращения электрода, что говорит о протекании процесса уже в кинетическом режиме [62, 65]. В свою очередь, значения концентрационного критерия Семерано  $X_c < 1$  указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Таким образом, на основании проведенного выше анализа можно предположить, что процесс восстановления ионов никеля из растворов с глицином, аланином, серином является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией [62]. Аналогичные закономерности справедливы для сукцинатных и аспарагинатных электролитов никелирования [66].

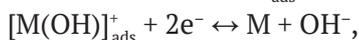
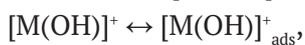
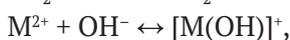
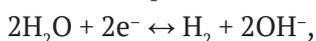
Механизм нуклеации при осаждении цинк-никелевого сплава изучают методом хроноамперометрии. Так, анализ кривых спада тока при электроосаждении  $\text{Zn, Ni}$ -сплава из кислого сульфатного электролита осаждения без добавок показал, что нуклеация протекает в непрерывном режиме активации потенциальных центров зародышеобразования [67]. Добавка аминокислотной кислоты в сульфатный раствор никелирова-

ния ускоряет катодное электроосаждение никеля [68], при этом стадия зародышеобразования протекает уже по механизму мгновенной нуклеации [69]. В кислотном сульфатном электролите никелирования с добавками борной кислоты, сахарина и кумарина [70] электроосаждение протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, причем активация потенциальных центров 3D-нуклеации также протекает мгновенно.

Для учета вклада реакции выделения водорода в суммарную величину катодного тока в [69] использован подход, позволяющий получить парциальные кривые осаждения никеля и выделения водорода посредством нелинейной аппроксимации [53]. Оказалось, что вклад реакции водорода в общую скорость катодного процесса увеличивается с 2 % при потенциале  $-1.23$  В до 18 % при потенциале  $-1.43$  В (н.к.э.), что закономерно снижает выход по току целевого процесса электроосаждения никеля [69].

В кислотном хлоридном электролите осаждения, содержащем продукт конденсации ванилина и гексамина (ВГ), кристаллизация контролируется диффузией: катодный ток достигает максимума ( $I_{\max}$ ) в момент времени  $t = t_{\max}$ , далее происходит плавное снижение тока. Для определения кинетики процесса полученные токовые транзисты перестраивают в координатах  $(I/I_{\max})^2 - (t/t_{\max})$  и сравнивают с теоретическими кривыми, рассчитанными по модели Шарифкера–Хиллса для мгновенной и непрерывной 3D-нуклеации [53].

В соответствии с общепринятым механизмом электродного осаждения металлов подгруппы железа [71, 72], катодный процесс в подобных системах протекает по следующему механизму:



где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ . Очевидно, что механизм электроосаждения во многом зависит от стабильности частиц  $[\text{M}(\text{OH})]_{\text{ads}}^+$  и  $[\text{M}(\text{OH})]^+$ . Для системы цинк-никель термодинамическая устойчивость комплекса  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$  выше, чем  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$  [71]. Концентрация  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$  в прикатодном пространстве остается приблизительно постоянной, однако катодный процесс осложняется параллельным выделением водорода, поэтому токи на теоретических кривых должны иметь более высокое значение. Тем не менее, если при отсутствии добавки ВГ на всем протяжении кривой активация 3D-нуклеационных центров проте-

кает мгновенно, то в присутствии добавки (но только при более положительных потенциалах осаждения) начальные участки кривых в большей степени соответствуют механизму непрерывной нуклеации. Однако при больших временах разницы между двумя растворами практически не наблюдается.

Аналогичная кинетическая ситуация реализуется в кислотных сульфатных электролитах осаждения сплавов системы цинк-никель с добавкой и без добавки продукта конденсации ванилина и серина (ВС). Введение органической добавки приводит к изменению механизма 3D-нуклеации с мгновенного на непрерывный, причем во всей области потенциалов осаждения [73].

В работе [74] установлено, что для хлоридно-цитратных электролитов осаждения Zn,Ni-сплавов также характерна мгновенная 3D-нуклеация независимо от потенциала осаждения, температуры, pH раствора. Однако если раствор обогащен никелем ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 4$ ), то механизм нуклеации характеризуется непрерывной активацией центров зародышеобразования. Этот эффект авторы объясняют тем, что цитрат-ионы блокируют часть активных центров катодной поверхности, доступных для восстановления  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов, и одновременно ингибируют выделение водорода [74,75].

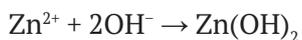
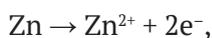
## 2.2. Противокоррозионная эффективность цинк-никелевых сплавов

Zn,Ni-покрытия состава 10–18 ат. % Ni обеспечивают оптимальную коррозионную защиту по сравнению с кадмием и его сплавами, а также чистым цинком [76–78]. В работах [9, 78, 79] установлено, что помимо химического состава и морфологии поверхности на коррозионную устойчивость покрытий существенное влияние оказывает фазовый состав. Наиболее коррозионно-устойчивой является  $\gamma$ -фаза  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , дополнительное влияние на коррозионный процесс оказывает обогащение никелем поверхностного слоя. Этот слой, вероятно, стабилизирует на поверхности сплава гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  как основной продукт коррозии, который более эффективно, чем оксид цинка  $\text{ZnO}$ , препятствует дальнейшему растворению сплава, обеспечивая барьерный эффект [9, 79]. Высокая коррозионная стойкость таких покрытий коррелирует с однородной морфологией поверхности. Действительно, наличие трещин, борозд, структурных неоднородностей отрицательно сказывается на коррозионном сопротивлении сплавов [9].

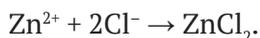
Электрохимическая коррозия цинк-никелевого сплавного покрытия в водных хлоридных

растворах может протекать в соответствии со следующим механизмом [80]:

- анодное растворение цинка:

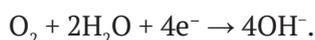


и/или:



Также возможно образование и других продуктов окисления цинка и, в меньшей степени, никеля [79]. На начальном этапе растворения Zn,Ni-покрытий в хлоридных растворах основным продуктом часто является симонколлеит  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , затем оксид цинка ZnO и гидроцинкит  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  [81].

- катодный процесс – восстановление молекулярного кислорода, присутствующего в растворе электролита:



Кроме того, коррозионный процесс зачастую осложняется фазовым превращением



обусловленным постепенным изменением химического состава сплава в ходе растворения в соответствии с фазовой диаграммой системы Zn–Ni [82].

Коррозионное повреждение Zn,Ni-материала зачастую приводит к существенным морфологическим изменениям поверхности сплавного покрытия: в ходе растворения сплава на его поверхности формируется большое количество трещин. При этом процесс происходит преимущественно селективно, так как наблюдается обесцинкование поверхности, которая к тому же покрывается труднорастворимыми продуктами коррозионного процесса [82].

Анализ транзиентов коррозионного потенциала цинк-никелевых покрытий различного состава в их сравнении с аналогичными данными, полученными на железе и цинке, показал, что Zn,Ni-покрытия с содержанием никеля менее 18 ат. % остаются жертвенными по отношению к защищаемому металлу и при этом характеризуются облагораживанием коррозионного потенциала по сравнению с чистым цинком [17, 83]. Если бестоковый потенциал цинка в исследуемой среде остается относительно постоянным, практически не изменяясь во времени, то бестоковый потенциал любого Zn,Ni-покрытия постепенно облагораживается и стабилизируется.

Это может быть связано, прежде всего, с частичным обесцинкованием поверхности цинк-никелевых сплавов, что приводит к увеличению поверхностной концентрации более электроположительного компонента – никеля. К сдвигу коррозионного потенциала в положительную область приводит увеличение концентрации никеля в покрытии в ходе его обесцинкования. Аналогичная зависимость, как правило, наблюдается и для скорости коррозии  $i_{\text{корр}}$ : возрастание концентрации никеля в сплаве способствует снижению величины  $i_{\text{корр}}$  [84–87].

Введение в хлоридный электролит осадочного комплексообразователя  $\text{NH}_4\text{Cl}$  существенно понижает плотность тока коррозии при растворении цинк-никелевого покрытия [88]. Это может быть связано с улучшением морфологии покрытий вследствие комплексообразования ионов металлов, снижением скоростей их осаждения и формированием более мелкокристаллических, плотных покрытий.

В работе [89] было проведено исследование влияния температуры (в интервале от 25 до 70 °C) на электроосаждение и противокоррозионную эффективность цинк-никелевых покрытий, синтезированных из аммиачно-хлоридного электролита, которое показало, что лучшей морфологией и наиболее низкой плотностью коррозионного тока характеризуется покрытие, полученное при температуре 25 °C.

Мелкозернистые нанокристаллические цинк-никелевые покрытия с повышенной противокоррозионной эффективностью могут быть получены и при осаждении из щелочного электролита с добавками 2,2-бипиридина и 5,5'-диметилгидантоина [90].

### 2.3. Селективное растворение сплавов цинк–никель

При определенных условиях для электроосажденных цинк-никелевых сплавов характерно селективное растворение, т. е. окисление электроотрицательного компонента – цинка, с последующим обогащением поверхностного слоя электроположительным компонентом – никелем, что, как правило, сопровождается развитием поверхности [91–93].

На анодных поляризационных кривых, полученных на цинковых и цинк-никелевых покрытиях в сульфатных, хлоридных, карбонатных растворах наблюдается область малых токов, которая практически не зависит от потенциала. При достижении критического потенциала селективного растворения сплава  $E_{\text{cr}}$  наблюда-

ется резкий рост плотности тока. Определение состава раствора после селективного растворения позволяет определить фактор селективности ( $SF$ ), характеризующий процесс:

$$SF = \frac{n_{Zn}^{2+} \cdot n_{Ni}}{n_{Ni}^{2+} \cdot n_{Zn}}$$

Здесь  $n_{Ni}^{2+}$  и  $n_{Zn}^{2+}$  – общее количество никеля и цинка в растворе после селективного растворения,  $n_{Ni}$  и  $n_{Zn}$  – общее количество никеля и цинка в сплаве. Наибольший фактор селективности наблюдается в растворе  $(NH_4)_2SO_4$  ( $SF = 74.3 \div 77.1$ ), наименьший – в растворе  $NaHCO_3$  ( $SF = 3.54 \div 5.24$ ), а раствор  $NaCl$  характеризуется промежуточным значением  $SF = 19.1 \div 31.2$  [92].

Исследование селективного растворения сплавов системы  $Zn-Ni$  в хлоридном растворе, в том числе при повышенных температурах, проведенное в [94], показало, что анодный процесс протекает в три этапа. Активное растворение сплава начинается при потенциале  $\approx -1.2$  В (н.к.э.) и сопровождается формированием на поверхности сплава слоя из продуктов коррозии, преимущественно цинкатов:



В области потенциалов положительнее  $-0,9$  В (н.к.э.) растворение сплава замедляется, при этом образуются оксид  $ZnO$  и гидроксид цинка  $Zn(OH)_2$ , а также, в меньшей степени,  $NiCl_2$  и/или  $NiClOH_{(адс)}$ . Таким образом, на поверхности сплава образуется пористый пассивирующий слой, включающий ряд различных продуктов коррозии. В соответствии с литературными данными [12,94,95], присутствие никеля стабилизирует слой  $Zn(OH)_2$ , на поверхности которого адсорбция  $Cl^-$  ниже по сравнению с  $ZnO$ . Как следствие, уменьшается вероятность питтингообразования, что существенно повышает коррозионную стойкость покрытия в хлоридных средах [94].

В [96] описаны химические и морфологические изменения поверхности электроосажденных и пассивированных хромом (III) гомогенных цинк-никелевых покрытий, вызванные их селективным растворением и коррозией в хлоридных растворах. Показано, что пассивированные образцы в меньшей степени подвержены анодному окислению, обесцинкованию и растрескиванию.

Селективное растворение (СР) сплавов  $Zn-Ni$  применяется для получения нанопористого никеля, который является катализатором различных реакций, например, окисления  $CO$  или метанола, восстановления водорода, кислорода [97–100].

Так, в работе [97] методом селективного растворения гетерофазного цинк-никелевого сплава, состоящего из  $NiZn$  и  $NiZn_3$ , в 2 М растворе  $NaOH$  был получен мелкодисперсный никель с размерами частиц поверхностной фазы 40–60 нм.

Для синтеза нанопористого никеля, помимо селективного растворения цинк-никелевых сплавов, как правило, в растворах щелочей [101], также используют и другие методы, например, катодную обработку поверхности никеля в насыщенном растворе  $ZnCl_2 - NaCl$  [102]; селективное растворение пирометаллургических сплавов типа  $Ni_{30}Mn_{70}$  в растворе сульфата аммония [103]; СР сплавов типа  $Mg_{90-x}Ni_xY_{10}$  ( $x = 10, 15, 20, 25$  ат. %) в лимонной кислоте [104], СР сплавов системы  $Cu,Ni$  в кислотных растворах [105], СР сплавов системы  $Ni,Al$  в щелочных растворах [98] и т. д.

Согласно литературным данным [104, 106], СР бинарных сплавов (в том числе системы цинк-никель) протекает в 4 стадии:

1. Быстрое растворение более электроотрицательного компонента.
2. Перегруппировка атомов более электроположительного компонента в кластеры.
3. Слияние и рост соседних кластеров электроположительного компонента с формированием связок (лигаментов) между кластерами.
4. Укрупнение связок (лигаментов) между кластерами.

Циклическая вольтамперограмма гладкого никелевого электрода и цинк-никелевого сплава после щелочной обработки (фактически - нанопористого никеля) показывает наличие анодных пиков при 0.38 В для гладкой никелевой и при 0.49 В для нанопористой никелевой поверхности [107]. При этом средние значения плотности тока на обесцинкованной поверхности существенно превышают соответствующие значения для гладкого никеля. Связано это с изменением морфологии, именно поэтому более развитая поверхность нанопористого никеля может успешно использоваться в процессах сорбции, катализа и электрокатализа [107, 108].

Анодное окисление метанола в щелочном растворе в случае нанопористого никеля протекает почти в 12 раз быстрее, чем на гладком никеле. Это говорит о значительной эффективности использования нанопористого никеля в процессе окисления метанола, например, в топливных элементах на основе этого процесса [107, 108].

Катодные процессы в щелочном растворе на нанопористом никеле, полученном селективным растворением  $Zn,Ni$ -сплавов, также отличаются

большей эффективностью в сравнении с гладким никелем. Так, нанопористый никель имеет более высокую электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода [108], что может быть использовано в промышленности для интенсификации процесса получения водорода [107–111].

## Заключение

Цинк-никелевые сплавные покрытия с содержанием никеля 10–18 ат. % обладают оптимальными коррозионной стойкостью и механическими характеристиками среди бинарных сплавов на основе цинка, что делает их перспективным материалом для коррозионной защиты сталей. Основу наиболее коррозионно стойких цинк-никелевых сплавов составляет  $\gamma$ -фаза, которая может быть описана различными формулами ( $\text{NiZn}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{10}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Zn}_{22}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ). Помимо коррозионной защиты сталей цинк-никелевые сплавы могут быть использованы в качестве исходного материала для электрохимического синтеза пористого (в том числе нанопористого) никеля, являющегося перспективным электрокатализатором различных процессов, методом селективного растворения. Ключевой особенностью синтеза сплавов системы Zn–Ni является аномальный характер соосаждения компонентов, в ходе которого на катоде происходит преимущественное восстановление более электроотрицательного компонента – цинка. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов проводят из различных кислотных и щелочных электролитов. Применение добавок позволяет регулировать те или иные свойства покрытий: химический и (или) фазовый состав, морфологию, противокоррозионные характеристики. Перспективной органической добавкой к кислотным (хлоридным, аммиачным, сульфатным) электролитам осаждения сплавов системы Zn–Ni является аминокислота (глицин). При этом согласно литературным данным, влияние добавки глицина не является однозначным: выход по току целевого процесса осаждения сплавов может как повышаться, так и снижаться в зависимости от состава раствора и прочих условий. Кроме того, практически отсутствуют данные о влиянии глицина на кинетику восстановления цинка и никеля, механизм их зародышеобразования. Таким образом, актуальными являются исследования, направленные на установление кинетики электроосаждения цинк-никелевых сплавных покрытий, оценку их противокоррозионной эффективности, а также изучение закономерностей селективного раство-

рения сплавов с целью получения нанопористых никелевых электрокатализаторов.

## 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. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of zinc–nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019;97(9): 2426–2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521>
2. Fedi B., Gigandet M. P., Hihn J. Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. *Electrochimica Acta*. 2016;215: 652–666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>
3. Conde A., Arenas M. A., Damborenea J. J. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science*. 2011;53(4): 1489–1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>
4. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017;9(5): 7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)
5. Blejan D., Muresan L. M. Corrosion behavior of Zn-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*. 2013;64(5): 433–438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>
6. Nash P. *Phase diagrams of binary nickel alloys*. USA: ASM International; 1991. 394 p.
7. Liu X. D. Effect of nickel pre-plating on the plating of Zn-Ni alloy coating on stainless steel substrate. In: *2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering, 15–17 April 2016, Wuhan*. Wuhan, Hubei, China: Southwest University; 2016. p. 410–415. <https://doi.org/10.2991/ame-16.2016.67>
8. Huang K. L. Experiment study of the phase analysis on the Ni-Zn alloys. *Physics Experimentation*. 2010;30: 8–11. Режим доступа: [http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTotat-WLSL201004004.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-WLSL201004004.htm)
9. Rajagopalan S. K. *Characterization of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings as a replacement for electrodeposited Zn and Cd coatings*. Montreal: McGill University; 2012. 221 p.
10. Brooks I. Erb U. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline gamma-phase Zn-Ni alloys. *Scripta Mater*. 2001;44(5): 853–858. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00680-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00680-1)

11. Kozaderov O. A., Burlyaev D. V. Elektroosazhdenie tsink-nikelevykh splavov iz glitsin-soderzhashchego ammiachno-khlordnogo elektrolita [Electrodeposition of zinc-nickel alloys from a glycine-containing ammonium chloride electrolyte]. In: *Physico-chemical processes in condensed media and interphase boundaries. 8th All-Russian Conference with international participation Voronezh, Russia, 8–11 October 2018*. Voronezh: Nauchnaya kniga Publ.; 2018. pp. 118–119. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36837752> (In Russ.)
12. El-Sayed A.-R., Mohran H. S., Abd El-Laatef H. M. Corrosion study of zinc, nickel, and zinc-nickel alloys in alkaline solutions by tafel plot and impedance techniques. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43(2): 619–632. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0908-4>
13. Conrad H. A., Golden T. D., McGuire M. R., Zhou T., Coskun M. I. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. *Surface & Coatings Technology*. 2015;272: 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.025>
14. Maizelis A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited under different electrolyze modes. In: *7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, 2017, Kharkiv*. Kharkiv: Kharkiv Polytechnic Institute; 2017. p. 1. <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190373>
15. Nayana O., Venkatesha T. V. Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties. *Bulletin of Materials Science*. 2014;37(5): 1137–1146. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0054-x>
16. Chouchane S. Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field. *Surface & Coatings Technology*. 2007;201(14): 6212–6216. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.015>
17. Petrauskas A. Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. *Electrochimica Acta*. 2005;50(5): 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.044>
18. Petrauskas A. Influence of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on the phase composition of Zn-Ni alloy. *Electrochimica Acta*. 2006;51(27): 6135–6139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.064>
19. Koura N., Suzuki Y., Idemoto I., Kato T., Matsumoto F. Electrodeposition of Zn-Ni alloy from  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NiCl}_2$ -EMIC and  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NiCl}_2$ -EMIC-EtOH ambient-temperature molten salts. *Surface & Coatings Technology*. 2003;169-170: 120–123. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00183-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00183-X)
20. Lehmberg C. E. Composition and structure of thin electrodeposited zinc-nickel coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2005;192(2-3): 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.109>
21. Aaboubi O. Magnetohydrodynamic analysis of silver electrocrystallization from a nitric and tartaric solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(2): 112. <https://doi.org/10.1149/1.1635829>
22. Uhlemann M. Electrochemical deposition of Cu under superimposition of high magnetic fields. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(9): 598. <https://doi.org/10.1149/1.1782991>
23. Hajjami A. E. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007;254(2): 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.016>
24. Feng Z., Li Q., Zhang J., Tang P., Song H., An M. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface & Coatings Technology*. 2015;270: 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.020>
25. Shekhanov R. F., Gridchin, S. N., Balmasov A. V. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonium oxalate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018;54(4): 355–362. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040079>
26. Garcia J. R., Lago D. C. B., Senna L. F. Electrodeposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings from citrate bath. *Materials Research*. 2014;17(4): 947–957. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000096>
27. Faid H., Mentar L., Khelladi M. R., Azizi A. Deposition potential effect on surface properties of Zn-Ni coatings. *Surface Engineering*. 2017;33(7): 529–535. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1287836>
28. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface & Coatings Technology*. 2014;242: 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.014>
29. Chernaya E. V., Bobrikova I. G. Zakonomernosti elektroosazhdeniya splava tsink-nikel' v ammiakatnykh elektrolitakh [Regularities of the electrodeposition of zinc-nickel alloy in ammoniacal electrolytes]. *Tekhnicheskije nauki*. 2011;5(5): 112. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/zakonomernosti-elektroosazhdeniya-splava-tsink-nikel-v-ammiakatnykh-elektrolitah> (In Russ.)
30. Nakano H., Arakawa S., Oue S., Kobayashi S. Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys from an alkaline zincate solution containing ethylenediamine. *ISIJ International*. 2013;53(10): 1864–1870. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.1864>
31. Byk T. V., Gaevskaia T. V., Tsybul'skaya L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202(24): 5817–5823. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>

32. Conrad H. A., Corbett J. R., Golden T. D. Electrochemical deposition of  $\gamma$ -phase zinc-nickel alloys from alkaline solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012;159(1): 29–32. <https://doi.org/10.1149/2.027201jes>
33. Mosavat S. H., Bahroloroom M. E., Shariat M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*. 2011;257(20): 8311–8316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.017>
34. Muresan L. M. Zn–Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*. 2010;55(1): 37–43. Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/235654567\\_Zn-Ni\\_alloy\\_coatings\\_from\\_alkaline\\_bath\\_containing\\_triethanolamine\\_influence\\_of\\_additives](https://www.researchgate.net/publication/235654567_Zn-Ni_alloy_coatings_from_alkaline_bath_containing_triethanolamine_influence_of_additives)
35. Soares M. E., Souza C. A. C., Kuri S. E. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surface & Coatings Technology*. 2006;201(6): 2953–2959. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.006>
36. Oliveira E. M., Carlos I. A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surface & Coatings Technology*. 2011;206(2): 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.061>
37. Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009;39(10): 1849–1856. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9888-0>
38. Burlyayev D. V., Kozaderov O. A., Tinaeva A. E., Tinaeva K. E. Elektroosazhdenie tsink-nikelevykh pokrytii iz glitsin-soderzhashchego ammiachno-khloridnogo elektrolita [Electrodeposition of zinc-nickel coatings from glycine-containing ammonium chloride electrolyte]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020;56(3): 301–308. <https://doi.org/10.31857/S0044185620030079> (In Russ.)
39. Thangaraj V., Chitharanjan Hegde A. Electrodeposition and compositional behaviour of Zn–Ni alloy. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2007;14(3): 246–252. Режим доступа: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/1116>
40. Bajat J. B. Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloys. *Progress in Organic Coating*. 2004;49(3): 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.09.019>
41. Li G. Y. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath. *Surface & Coatings Technology*. 2005;191(1): 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.062>
42. Ghaziof S. Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. *Applied Surface Science*. 2014;311(30): 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.127>
43. Lotfi N., Aliofkhaezrai M., Rahmani H., Barati Darband Gh. Zinc–nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018;54: 1102–1140. [https://www.researchgate.net/publication/329246287\\_Zinc-Nickel\\_Alloy\\_Electrodeposition\\_Characterization\\_Properties\\_Multilayers\\_and\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/329246287_Zinc-Nickel_Alloy_Electrodeposition_Characterization_Properties_Multilayers_and_Composites)
44. Grilikhes S. Ya., Tikhonov K. I. *Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika* [Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice.]. Leningrad: Khimiya Publ.; 1990. pp. 113–125. (In Russ.)
45. Minin I. V., Solovyeva N. D. Kinetics of zinc electroreduction from the sulfate electrolyte in the presence of surfactant additives. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013;69(1): 57–62. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-elektrovoostanovleniya-tsinka-iz-sulfatnogo-elektrolita-v-prisutstvii-dobavok-pav> (In Russ.)
46. Pchelintseva Yu. V. *Kineticheskie zakonomernosti elektroosazhdeniya tsinka iz khlorammoninogo elektrolita* [Kinetic regularities of zinc electrodeposition from chlorammonium electrolyte]. Abstract of thesis Cand. Chem. Sci. Saratovskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet; 2004. 20 p. (In Russ.)
47. Berezin N. B., Berezina T. N., Mezhevich Zh. V. Kinetika i mekhanizm vosstanovleniya kompleksov tsinka [Kinetics and mechanism of recovery of zinc complexes]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014;17(23): 374–379. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-i-mekhanizm-vosstanovleniya-kompleksov-tsinka> (In Russ.)
48. Proskurkin E. V., Popovich V. A., Moroz A. T. *Tsinkovanie: Spravochnik / pod red. E. V. Proskurkina* [Zinc plating: A Handbook, E. V. Proskurkina (ed.)]. Moscow: Metallurgiya Publ.; 1988. 528 p. (In Russ.)
49. Raeissi K., Saatchi A., Golozar M. A. Nucleation and growth of zinc electrodeposited onto electropolished and mechanically polished steel surfaces. *Transactions of the IMF*. 2003;81(6): 186–189. <https://doi.org/10.1080/00202967.2003.11871537>
50. Trejo G., Ortega R., Meas Y. Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(12): 4090–4097. <https://doi.org/10.1149/1.1838919>
51. Orinakova R., Streckova M. Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;549(2): 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.031>

52. Orinakova R., Turonova A., Kladenkova D., Galova M. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006;36: 957–972. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9162-7>
53. Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E. M., Romero-Romo M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2005;50(24): 4736–4745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
54. Hosseini M. G. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202(13): 2897–2904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.022>
55. Elkhatabi F. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;404(1): 45–53. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)
56. Elkhatabi F. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys. *Electrochimica Acta*. 1999;44(10): 1645–1653. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00286-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00286-2)
57. Abou-Krishna M. M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*. 2005;252(4): 1035–1048. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.161>
58. Abou-Krishna M. M., Rageh H. M., Matter E. A. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(15): 3739–3746. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.015>
59. Hegde A. C., Venkatakrisna K., Eliaz N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205(7): 2031–2041. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.102>
60. Tozar A., Karahan I. H., Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*. 2014;318: 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.020>
61. Damaskin B. B. *Elektrokhimiya: uchebnik dlya vuzov* [Electrochemistry: a textbook for universities]. Moscow: Khimiya Publ.; 2001. 624 p. (In Russ.)
62. Saponova L. V., Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. Kinetika elektroosazhdeniya nikelya iz kompleksnykh elektrolitov, sodержashchikh aminokisloty [Kinetics of nickel electrodeposition from complex electrolytes containing amino acids]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2013;15(4): 446–452. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/download/933/1015> (In Russ.)
63. Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. Nickel electroplating from glycine containing baths with different pH. *Protection of Metals*. 2008;44(5): 479–486. <https://doi.org/10.1134/s0033173208050123>
64. Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Duyen Vu Thi, Kotlyarova E. A., Agapov B. L. Electroplating of catalytically active nickel coatings from baths of various anionic compositions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009;45(6): 718–723. <https://doi.org/10.1134/s2070205109060148>
65. Bard A. J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. NY: John Wiley & Sons. Inc.; 2001. 833 p.
66. Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Saponova L. V. Kinetika elektroosazhdeniya nikelya iz asparaginatnykh i suksinatnykh elektrolitov [Kinetics of nickel electrodeposition from aspartate and succinate electrolytes]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2012;14(2): 175–181. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_006.pdf) (In Russ.)
67. Ghaziof S., Kilmartin P.A., Gao W. Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite and Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;755: 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.041>
68. Ibrahim M. A. M., Al Radadi R. M. Role of glycine as a complexing agent in nickel electrodeposition from acidic sulphate bath. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015;10(6): 4946–4971. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100604946.pdf>
69. Saponova L. V., Sotskaya N. V., Dolgikh O. V., Zorina A. V., Kushan E. V. Kinetika elektrokristallizatsii nikelya iz glitsinsoderzhashchikh elektrolitov [Kinetics of nickel electrocrystallization from glycine-containing electrolytes]. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2012;(2): 87–91. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2012/02/2012-02-13.pdf> (In Russ.)
70. Torabi M., Dolati A. A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010;40: 1941–1947. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0170-2>
71. Basavanna S., Naik Y. A. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009;39: 1975–1982. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9907-1>
72. Tsay P., Hu C. C. Non-anomalous codeposition of iron-nickel alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(10): 492–497. <https://doi.org/10.1149/1.1504718>
73. Basavanna S., Naik Y. A. Study of the effect of new brightener on Zn–Ni alloy electrodeposition from acid sulphate bath. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011;41(5): 535–541. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0263-6>
74. Asseli R., Benaicha M., Derbal S., Allam M., Dilmi O. Electrochemical nucleation and growth of Zn–Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte.

- Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113261>
75. Li C., Li X., Wang Z., Guo H. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015;44(7): 1561–1567. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30093-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30093-X)
76. Díaz-Morales O., Mostany J., Borrás C., Scharifker B. R. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013;17: 345–351. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1881-6>
77. Pochkina S. Yu. *Elektroosazhdenie splavov tsinka s nikel'm i kobal'tom s povyshennymi antikorroziionnymi svoystvami iz sul'fatno-glitsinatnykh elektrolitov* [Electrodeposition of zinc-nickel and cobalt alloys with enhanced anti-corrosion properties from sulfate-glycinate electrolytes] Abstract of thesis Cand. Chem. Sci. Saratov State Technical University; 2020. 20 p. (In Russ.)
78. Selvaraju V., Thangaraj V. Influence of  $\gamma$ -phase on corrosion resistance of Zn–Ni alloy electrodeposition from acetate electrolytic bath. *Materials Research Express*. 2018;5(5): 1–14. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabe64>
79. Tian W. Study on corrosion resistance of electroplating zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Interface Analysis*. 2009;41(3): 251–254. <https://doi.org/10.1002/sia.3017>
80. Abd El-Lateef H. M. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(8): 2807–2816. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63906-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63906-1)
81. Feng Z., Ren L., Zhang J., Yang P. Effect of additives on corrosion mechanism of nanocrystalline zinc-nickel alloys in an alkaline bath. *RSC Advances*. 2016;6(91): 1–47. <https://doi.org/10.1039/C6RA18476F>
82. Gavrila M. Corrosion behavior of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface & Coatings Technology*. 2000;123(2-3): 164–172. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00455-7)
83. Soleimangoli F., Hosseini S. A., Davoodi A., Mokhtari A., Alishahi M. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni–Zn coatings with hierarchical nano/microstructure. *Surface & Coatings Technology*. 2020;394: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125825>
84. Baldwin K. R. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion Science*. 1993;35(5-8): 1267–1272. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90347-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90347-J)
85. Rahsepar M. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2537–2543. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.030>
86. Rashmi D, Pavithra G. P., Praveen B. M., Devapal D. Electrodeposition of Zn–Ni monolithic coatings, characterization, and corrosion analysis. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2020;20(5-8): 513–522. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-00848-3>
87. Exbrayat L., Rébéré C., Ndong Eyame R., Steyer P., Creus J. Corrosion behavior in saline solution of pulsed-electrodeposited zinc-nickel-ceria nanocomposite coatings. *Materials and Corrosion*. 2017;68(10): 1129–1142. <https://doi.org/10.1002/maco.201709419>
88. Fashu S., Gu C., Zhang J., Huang M., Wang X., Tu J. Effect of EDTA and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(6): 2054–2064. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63815-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63815-8)
89. Beheshti M., Ismail M. C., Kakooei S., Shahrestani S., Mohan G., Zabihiazadboni M. Influence of deposition temperature on the corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2018;49(4): 472–482. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700284>
90. Feng Z., Li D., Wang L., Sun Q., Lu P., Xing P., An M. Theoretical and experimental studies of 2,2-bipyridine for nanocrystalline zinc-nickel deposition. *Ionics*. 2019;25: 1857–1867. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2786-x>
91. Stein M., Ovens S. P., Pickers H. W., Weil K. G. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films. *Electrochimica Acta*. 1998;43(1–2): 223–226. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00228-4)
92. Ivaskevicius E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R. Dealloying of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Chemija*. 2001;12(3): 204–209. Режим доступа: <http://www.elibrary.lt/resursai/LMA/Chemija/C-204.pdf>
93. Ding Y., Zhang J. *Nanoporous metals for advanced energy technologies*. Moosseedorf: Springer International Publishing Switzerland; 2016. 223 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29749-1>
94. El-Sayed A.-R., Mohran H. S., Abd El-Lateef H. M. Role of nickel alloying on anodic dissolution behavior of zinc in 3.5% NaCl solution. Part II: Potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic studies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(9): 3152–3164. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63946-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63946-2)
95. Badaway W. A., Ismaila K. M., Fathib A. M. Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions. *Electrochimica Acta*. 2005;50(18): 3603–3608. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.030>
96. Kozaderov O., Światowska J., Dragoe D., Volovitch P. Effect of Cr(III) passivation layer on surface modifications of zinc-nickel coatings in chloride solu-

tions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2021;25(4): 1161–1173. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04898-x>

97. Marygina Yu. I., Kaluzhina S. A., Protasova I. V. Phase composition and morphology of Ni, Zn-alloy surface, electrodeposited from sulfate-ammonium solution *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2018;20(1): 93–101. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/481> (In Russ., abstract in Eng.)

98. Rouya E., Mallett J. J., Salvi P., Villa M., Begley M., Kelly R. G., Reed M., Zangari G. Nanoporous nickel by electrochemical dealloying. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2010;35(1): 23–26. <https://doi.org/10.14723/tmrj.35.23>

99. McCue I., Benn E., Gaskey B., Erlebacher J. Dealloying and dealloyed materials. *The Annual Review of Materials Research*. 2016;46(1): 263–284. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031739>

100. Gopal F., Faraji M. Fabrication of nanoporous nickel oxide by de-zincification of Zn–Ni/(TiO<sub>2</sub>-nanotubes) for use in electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2013;100: 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.155>

101. Balej J., Divisek J., Schmitz H., Mergel J. Preparation and properties of Raney nickel electrodes on Ni–Zn base for H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution from alkaline solutions. Part II: Leaching (activation) of the Ni–Zn electrodeposits in concentrated KOH solutions and H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> overvoltage on activated Ni–Zn Raney electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22: 711–716. Режим доступа: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01027498.pdf>

102. Katagiri A., Nakata M. Preparation of a high surface area nickel electrode by alloying and dealloying in a ZnCl<sub>2</sub>-NaCl Melt. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(9): 585–590. <https://doi.org/10.1149/1.1595662>

103. Wang T., Ren D., Huo Z., Song Z., Jin F., Chen M. Nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water. *Green Chemistry*. 2016;19(3): 1–7. <https://doi.org/10.1039/C6GC02866G>

104. Zuo L., Li R., Jin Y., Xu H., Zhang T. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel by dealloying Mg–Ni–Y metallic glasses in citric acid solutions for high-performance energy storage. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164(2): 348–354. <https://doi.org/10.1149/2.1131702jes>

105. Gan Y. X., Zhang Y., Gan J. B. Nanoporous metals processed by dealloying and their applications. *AIMS Materials Science*. 2018;5(6): 1141–1183. <https://doi.org/10.3934/matrics.2018.6.1141>

106. Luo X. K., Li R., Huang L., Zhang T. Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses. *Corrosion Science*. 2013;67: 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.010>

107. Hosseini M. G. Preparation, characterization, and application of alkaline leached Ni/Zn–Ni binary coatings for electro-oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2012;42(3): 153–162. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0382-8>

108. Cai J. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(2): 934–941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.084>

109. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Perez-Herranz V. Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni–Co/Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochimica Acta*. 2011;56(3): 1308–1315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.093>

110. Singh H., Yadav R., Farooqui S. A., Dudnyk O., Sinha A. K. Nanoporous nickel oxide catalyst with uniform Ni dispersion for enhanced hydrogen production from organic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(36): 19573–19584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.203>

111. Gao Y., Ding Y. Nanoporous metals for heterogeneous catalysis: following the success of Raney nickel. *Chemistry—A European Journal*. 2020;26(41): 8845–8856. <https://doi.org/10.1002/chem.202000471>

### Информация об авторах

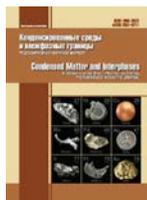
Козадеров Олег Александрович, д. х. н., проректор по науке и инновациям, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Бурляев Дмитрий Викторович, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dimn0@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3826-686X>.

Волович Полина, профессор, PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France; e-mail: polina.volovitch@chimieparistech.psl.eu. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5729-9830>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 30.01.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546(561.722.682.22)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

## Поверхность ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

И. Б. Бахтиярлы, Р. Дж. Курбанова, Ш. С. Абдуллаева✉, З. М. Мухтарова, Ф. М. Маммадова

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

### Аннотация

Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  была построена по результатам проведенных экспериментальных исследований по квазибинарным и неквазибинарным сечениям, а также по данным о двойных системах, составляющих тройную систему. Каждое сечение в отдельности (шесть квазибинарных и четыре неквазибинарных) было исследовано комплексными методами физико-химического анализа: дифференциально термического, рентгенофазового и микроструктурного.

Установлено, что в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  имеется шесть полей первичной кристаллизации отдельных фаз, 11 кривых моновариантного равновесия, по которым происходит совместная кристаллизация двух фаз. Экстраполяцией направления кривых моновариантного равновесия получены точки невариантного равновесия.

Тройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  характеризуется 17 точками невариантного равновесия, из них  $E_1-E_5$  являются точками тройной эвтектики.

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса характеризуется тремя полями кристаллизации исходных компонентов ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ), четырьмя полями двойных соединений и одним полем сложного соединения ( $\text{CuFeIn}_2\text{S}_6$ ).

Так как для квазибинарного разреза  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается полная растворимость исходных компонентов в жидком и твердом состояниях, поля первичной кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  отсутствуют, их заменяет неограниченный твердый раствор на основе этих компонентов.

В тройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  самыми обширными являются поля первичной кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  и  $\text{CuInS}_2$ . Приведены реакции моновариантных равновесий.

**Ключевые слова:** система, квазитройная, эвтектика, разрез, ликвидус, сечение

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/15/1.

**Для цитирования:** Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М. Поверхность ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

**For citation:** Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Abdullaeva Sh. S., Mukhtarova Z. M., Mammadova F. M. Liquidus surface of the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

✉ Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, e mail: [sehri.abdullayeva.83@mail.ru](mailto:sehri.abdullayeva.83@mail.ru)

© Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Квазитройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  является объектом исследования настоящей работы.

Система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  образована бинарными соединениями, плавящимися конгруэнтно [1–5]. Соединение  $\text{Cu}_2\text{S}$  существует в виде трех модификаций: до 376 К стабильна низкотемпературная модификация  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ ; в интервале температур 376–708 К существует форма  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  гексагональной сингонии; выше 708 К –  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  с ГЦК структурой, плавится при 1402 К [6–8].

Соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  также существует в нескольких структурных модификациях и относится к полупроводниковым материалам типа  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ . Это соединение является широкозонным полупроводником. В последнее годы к нему привлечено внимание исследователей как к материалу «окна» в тонкопленочных фотовольтаических приборах с целью замещения  $\text{CdS}$ . Используется оно в оптоэлектронике для создания фоточувствительных гетероструктур, микроэлектронике, солнечной энергетике как материал, обладающий рядом уникальных свойств [9, 10].

Сульфиды железа в основном встречаются в виде природных соединений. Они на протяжении многих лет вызывают большой интерес исследователей, так как обладают разнообразием кристаллических структур и фазовых превращений, а также необычными электрическими и магнитными свойствами [11]. В них наблюдаются фазовые переходы типа металл-изолятор, переходы в сверхпроводящее состояние и др.  $\text{FeS}$  используется в некоторых областях техники, и еще одним развивающимся приложением является замена кремния в солнечной фотоэлектрической промышленности [12].

В связи с этим изучение закономерностей физико-химического взаимодействия и фазообразования, происходящими между указанными халькогенидами, имеет особые научный и практический интерес и позволяет разработать новые многофункциональные материалы на их основе.

В литературе имеется множество работ, посвященных бинарным халькогенидным соединениям –  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  [13–15], которые были необходимы при обсуждении полученных результатов в настоящей работе.

Следует отметить, что сведения по изучению тройной системы в литературе отсутствуют. Однако имеются литературные данные об изучении двух квазибинарных разрезов ( $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ –

$\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeS}$  [16–18]). Нами был исследован разрез  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeS}$  [21].

Цель работы заключается в построении проекции поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ : в установлении положения полей первичной кристаллизации фаз в системе, составлении уравнений невариантных фазовых превращений, определении характера взаимодействий в подчиненных треугольниках.

## 2. Экспериментальная часть

Для выполнения экспериментальной части при изучении системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  нами был использован комплекс методов физико-химического анализа: дифференциально-термический (ДТА), микроструктурный (МСА), рентгенофазовый (РФА), а также измерение микротвердости и определение плотности [21]. ДТА изучали с помощью прибора марки Jupiter STA 449 F3 (фирмы NETZSCH, Германия) в системе синхронтермического анализа. Точность определения термических эффектов составляла 0.10–0.15 К/град. РФА образцов проводился на рентгенодифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия). Микротвердость фаз в сплавах измеряли по известной методике [19] на приборе ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 0.01–0.02 Н. Исследования микроструктуры осуществляли на металлографическом микроскопе МИМ-8. Плотность определяли при температуре 300 К пикнометрическим методом (наполнитель – толуол).

Синтез образцов проводили из элементов (железо восстановленное, индий марки In – 000, медь чистоты – 99.999 %, сера о.с.ч. – 99.9999 %) в вакуированных до 1.33 Па и запаянных кварцевых ампулах длиной 15–18 см диаметром 1.5 см прямым ампульным методом в одноступенчатой печи с применением перемешивания образцов. Перед загрузкой в электрическую печь ампулы нагревали до 800 К, затем их с образцами постепенно погружали в печь, поднимая температуру на 50–70 °С выше температуры плавления. Расплав выдерживали при этой температуре в течение 7 часов. Процесс повторялся несколько раз. Затем ампулу закаляли в ледяной воде. Далее слиток был подвергнут гомогенизирующему отжигу. Гомогенизирующий отжиг проводили при температуре 900 К в течение 200 ч.

## 3. Результаты и их обсуждение

Для более полного понимания процессов, протекающих в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-$

$\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS, мы исследовали следующие квазибинарные и неквазибинарные сечения:  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ –FeS квазибинарные;  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.17}$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$  неквазибинарные.

Из изученных разрезов только в разрезе  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  была обнаружена сложная фаза – соединение состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , которое участвует в триангуляции квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Ниже приводится краткое описание изученных разрезов квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS.

**Разрез  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  является квазибинарным сечением тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Обнаружено соединение состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  при соотношении компонентом 1:1, которое плавится конгруэнтно при температуре 1365 К. Координаты эвтектических точек – 31 мол. % и 68 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при температурах 1240 и 1290 К соответственно.

На основе исходных компонентов и соединения состава  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  имеет место растворимость. Уточнены границы твердых растворов и установлено, что образующиеся твердые растворы на основе модификаций соединения  $\text{CuInS}_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), доходят до 12 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при 300 К, и 20 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при 1175 К [20].

**Разрез  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$**  является квазибинарным сечением тройной системы. Фазовая диаграмма ее относится к простому эвтектическому типу. Состав эвтектики отвечает 55 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  при температуре 1200 К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при 900 К составляет 13 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , а при 1200 К – 20 мол. %  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ .

**Разрез  $\text{CuInS}_2$ –FeS** является квазибинарным сечением [21] тройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ –FeS. Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  модификации соединения  $\text{CuInS}_2$ . Под влиянием FeS температура фазового перехода  $\gamma\text{CuInS}_2 \leftrightarrow \beta\text{CuInS}_2$  уменьшается и относится к эвтектоидному типу. Кристаллизация сплавов заканчивается при 1130 К и 50 мол. % по реакции  $ж (e) \leftrightarrow \alpha + \text{FeS}$ .

Выявлено, что в растворимость доходит до 12 мол. % FeS при комнатной температуре (300 К) [21].

**Разрез  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  – квазибинарный. На основе исходных компонентов  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается их полная растворимость в жид-

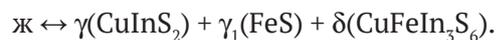
ком и твердом состоянии. Ликвидус разреза состоит из одной кривой первичной кристаллизации  $\sigma$ -твердого раствора. Ниже линии солидуса непрерывный ряд  $\sigma$ -твердого раствора затвердевает.

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами авторов, исследовавших систему  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [16].

**Разрез  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$**  – квазибинарный эвтектического типа. Совместная кристаллизация ветвей твердых растворов на основе исходных компонентов происходит при составе 42 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  при температуре 1150 К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при комнатной температуре составляет 3 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , а на основе  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  – 5 мол. %.

**Разрез  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS** является квазибинарным сечением тройной системы с простой эвтектикой. Совместная кристаллизация исходных компонентов заканчивается при температуре 1100 К и имеет состав 30 мол. % FeS. Имеется растворимость на основе обоих компонентов.

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$ – $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$  (e6–e2)** является неквазибинарным сечением (рис. 1). Это сечение тройной системы пересекает поля подчиненных тройных систем  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ;  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuInS}_2$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Поэтому его фазовая диаграмма состоит из пяти самостоятельных частей. Ликвидус разреза представляет собой четыре ветви первичного выделения  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$ ,  $\delta$ -фаз. Часть разреза в интервале концентрации 0–61 мол. %  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.50}$  проходит через подчиненную тройную систему  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS. В этой части разреза имеется одно тройное эвтектическое ( $E_3$ ) равновесие при 990 К. Вторая часть разреза пересекает вторичную тройную систему  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS в интервале 61–79 мол. %  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.84}$ , где образуется невариантная эвтектическая реакция:



В третьей части разреза кристаллизация сплавов заканчивается затвердеванием тройной эвтектики в точке  $E_2$  при 1100 К (рис. 2).

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$ – $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{Zn}_2\text{S}_3)_{0.650}$  (c–d)**. Для изучения процессов, протекающих в составных треугольниках:  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{CuInS}_2$ –FeS,  $\text{CuInS}_2$ – $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ –FeS,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ –FeS, а также установления состава и температуры тройных невариантных точек изучено взаимодействие в разре-

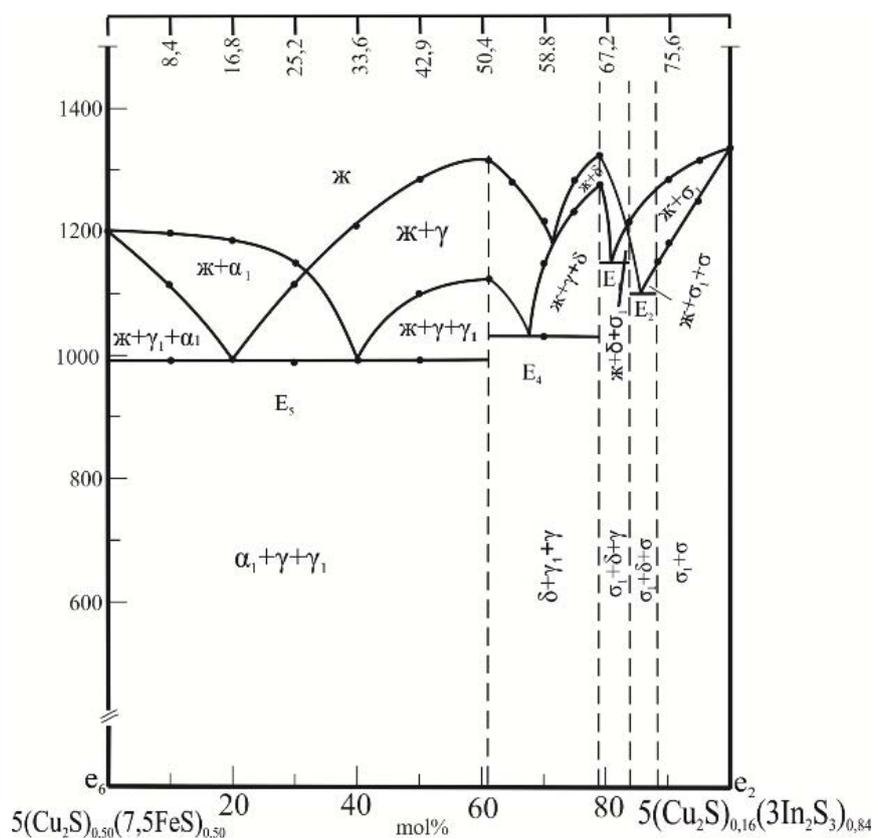


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.50}7.5(\text{FeS})_{0.50}-5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.16}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.84}$

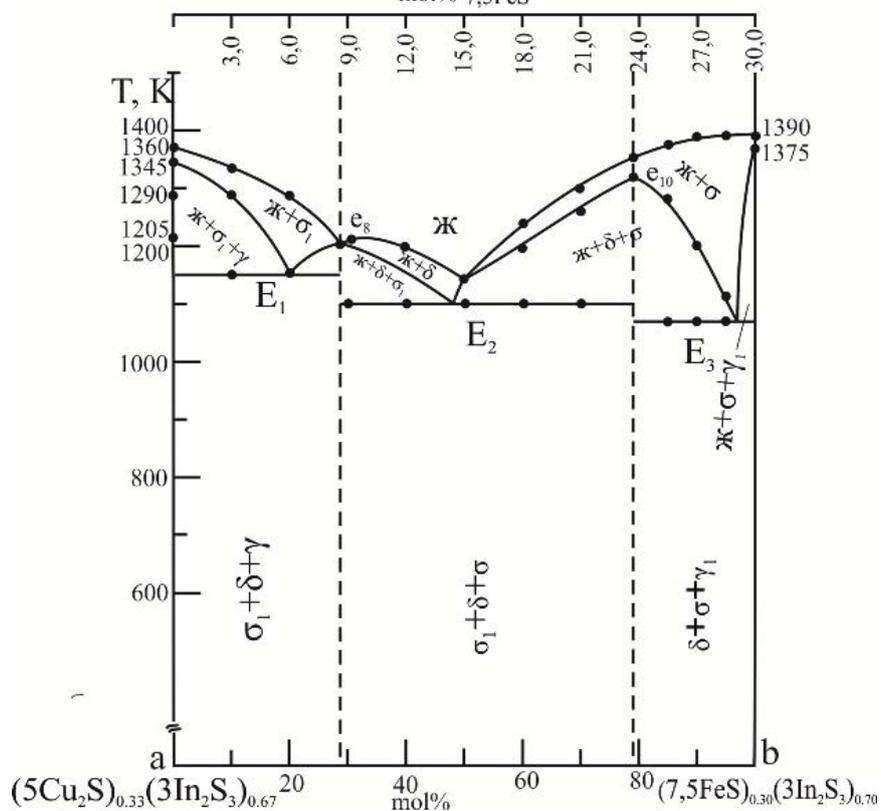


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.33}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.67}-5(\text{FeS})_{0.30}3(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.70}$

зе  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650} - (7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Разрез – неквазибинарный, пересекает две обширные области первичной кристаллизации. Его ликвидус изображается двумя кривыми первичной кристаллизации компонентов  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  и  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Часть разреза в интервале концентрации 0–68 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  проходит через тройную систему  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$ . В этой части разреза имеется одно тройное эвтектическое равновесие  $E_5$  при 990 К. Вторая часть разреза в интервале концентраций 68÷84 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$  проходит через тройную систему  $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$ , где равновесие заканчивается при температуре 1030 К в тройной эвтектике  $E_4$ . Третья часть разреза пересекает тройную систему  $\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$  в интервале концентрации 84–0 мол. %  $(7.5\text{FeS})_{0.350}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.650}$ . Здесь также имеет место одно тройное эвтектическое равновесие  $E_3$ .

В зависимости от концентрации ниже линии солидуса разрез представляет собой механическую смесь трех фаз.

**Разрез  $(5\text{Cu}_2\text{S})_{0.353}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.67} - (7.5\text{FeS})_{0.30}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.70}$  (a–b)** является неквазибинарным сечением квазитройной системы

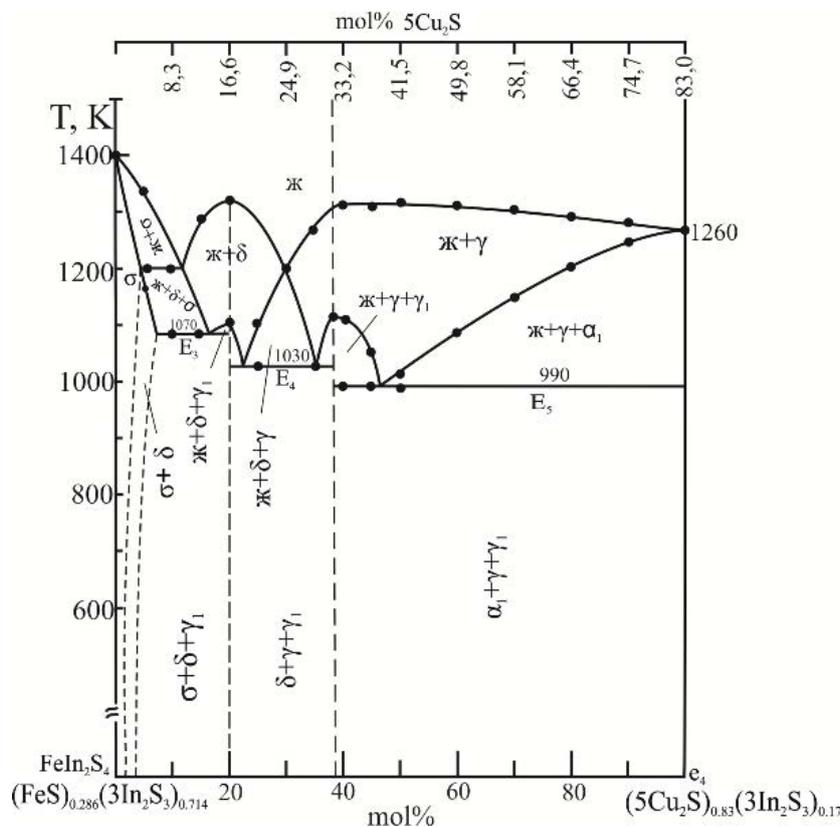
$\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ , которое пересекает три вторичных треугольника (рис. 2).

Фазовая диаграмма состоит из трех частей. Ликвидус системы, проходящий через подчиненную систему  $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ , состоит из первичной кристаллизации высокотемпературной модификации  $\sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9)$ . Кристаллизация в этой части заканчивается при температуре тройной эвтектики  $E_1$  (1150 К). Ликвидус системы, проходящий через подчиненную систему  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , состоит из двух ветвей: первичной кристаллизации  $\delta$ -модификации соединения  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  и  $\sigma$ -твердого раствора на основе  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

Окончательная кристаллизация происходит при 1100 К – температуре тройной эвтектики ( $E_2$ ).

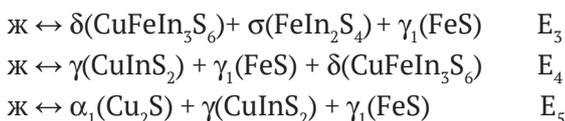
Третья часть разреза пересекает фазовый треугольник  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$ . Здесь имеет место одна точка тройной эвтектики  $E_3$ . Ликвидус этой части состоит из ветвей первичной кристаллизации твердого раствора  $\sigma(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ .

**Разрез  $(7.5\text{FeS})_{286}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.714} - (5\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$  ( $D_4-e_4$ )** является неквазибинарным сечением тройной системы. Фазовая диаграмма его состоит из трех частей (рис. 3).



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы  $(\text{FeS})_{0.286}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.714} - 5(\text{Cu}_2\text{S})_{0.83}(\text{3In}_2\text{S}_3)_{0.17}$

Ликвидус разреза состоит из кривых первичной кристаллизации  $\sigma$ -,  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз твердых растворов на основе соединения  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ ,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и твердого раствора  $\gamma$ -фазового перехода  $\text{CuInS}_2$  соответственно. В разрезе имеются три тройные эвтектические превращения  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$ . Приводим реакции, протекающие в этих невариантных эвтектических точках, как:



### 3.1. Проекция поверхности ликвидуса

По квазибинарным разрезам (их 6), которые являются триангулирующими секущими, квазитройная система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  триангулируется на шесть подчиненных треугольников:

1.  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$
2.  $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$
3.  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$
4.  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$
5.  $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$
6.  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$

Каждая из них может быть представлена в отдельности как самостоятельная тройная система.

Ниже приводится характер химического взаимодействия по отдельным вторичным тройным системам.

#### Система $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Квазибинарный разрез  $D_1(\text{CuIn}_5\text{S}_8)-D_4(\text{FeIn}_2\text{S}_4)$ , в котором образуется непрерывный ряд твердого раствора, не участвует в триангуляции тройной системы. Поэтому кристаллизация в системе  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  заканчивается не в тройной невариантной точке, а в кривых  $e_1$  и  $e_2$ , в двойной невариантной точке. Моновариантная кривая  $e_1$  характеризует равновесие:



а кривая  $e_2$ :



#### $\text{CuInS}_2-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$

В этом составном треугольнике происходит одно эвтектическое превращение, поэтому данная система характеризуется наличием одной невариантной точкой  $E_1$ , где протекает реакция:



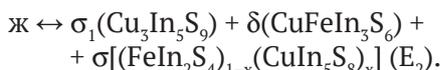
Поле кристаллизации этой системы в основном представлено областями  $\text{CuInS}_2$  (5),  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  (3),  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  (4).

В невариантной точке  $E_1$  сходятся три кривые моновариантного равновесия:  $e_3E_1$ ,  $e_8E_1$ ,  $e_9E_1$  при температуре 1150 К

#### Система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$

Ликвидус этой системы представлен полями  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\sigma(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ , разделенными кривыми моновариантного равновесия  $e_8E_2$ ,  $e_7E_2$ ,  $e_{10}E_2$ .

Система характеризуется одной невариантной точкой  $E_2$ , где сходятся эти кривые моновариантного равновесия, и химическая реакция здесь протекает при температуре 1150 К:



#### Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuInS}_2-\text{FeS}$

Поверхность кристаллизации этой вторичной системы занимают поля  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{FeS}$ . В этом составном треугольнике происходит одно эвтектическое превращение  $E_5$ , и здесь протекает следующая химическая реакция:



В этой точке сходятся три кривые моновариантного равновесия  $e_4E_5$ ;  $e_6E_5$  и  $E_5e_{12}$ , которые разграничивают поля  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{FeS}$ .

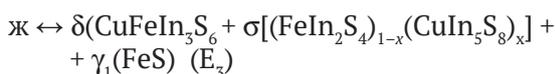
#### Система $\text{CuInS}_2-\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeS}$

В этой вторичной тройной системе протекает только одно эвтектическое превращение  $E_4$ . Сходятся в этой точке моновариантные кривые  $e_9E_4$ ,  $e_{12}E_4$ ,  $e_{11}E_4$ . В невариантной точке  $E_4$  при температуре 1030 К совместно кристаллизуются три фазы  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ,  $\text{FeS}$ .

#### Система $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{FeS}$

Поле этой вторичной системы, в основном, занято областью  $\text{FeS}$ , а также полями  $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$  и  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ . На трех сторонах этого треугольника протекает только эвтектическое превращение. В этом составном треугольнике имеет место одна невариантная эвтектическая точка  $E_3$  при температуре 1070 К, где сходятся три кривые моновариантного равновесия:  $e_{10}E_3$ ,  $e_{11}E_3$ ,  $e_5E_3$ .

В этом составном треугольнике протекает следующая химическая реакция:



Построение проекции поверхности ликвидуса тройной квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  (рис. 4) осуществлено на основании данных по фазовым равновесиям в двойных системах, составляющих тройную систему, и ряда экспериментально изученных внутренних раз-

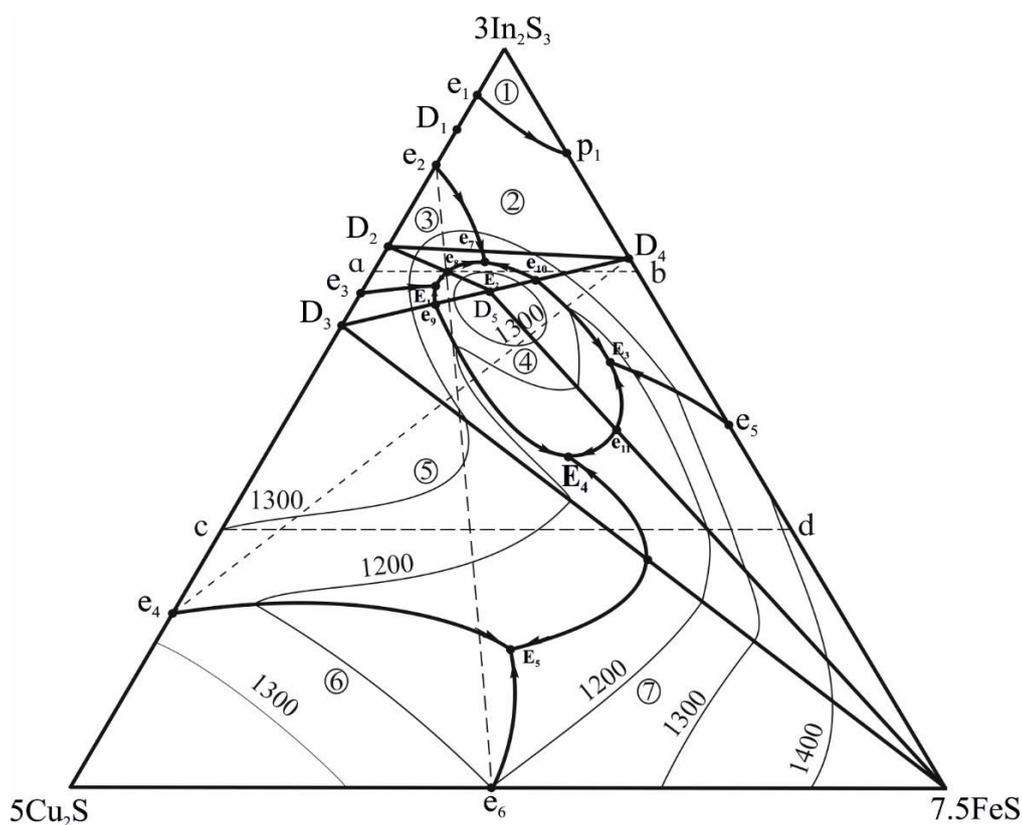


Рис. 4. Поверхность ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$

резов, краткие характеристики которых приведены выше.

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса характеризуется тремя полями кристаллизации исходных компонентов (рис. 2). ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ), четырьмя полями двойных соединений и одним полем сложного соединения ( $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ).

Так как в квазибинарном разрезе  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$  наблюдается полная растворимость исходных компонентов в жидком и твердом состояниях, поля первичной кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  отсутствуют, их заменяет неограниченный твердый раствор на основе этих компонентов.

Область твердого раствора, имеющая место в разрезе  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , занимает часть кристаллизационного поля вторичных тройных систем  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4-\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9$  и  $\text{In}_2\text{S}_3-\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . В тройной системе имеются 7 полей первичной кристаллизации отдельных фаз. В тройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  самыми обширными являются поля первичной кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{S}$  (6),  $\text{FeS}$  (7) и  $\text{CuIn}_5\text{S}_2$  (5).

Разграничивающие поля первичной кристаллизации линии моновариантных равновесий пересекаются в тройных невариантных точках (табл. 1 и 2).

#### 4. Выводы

В системе имеются 5 точек невариантного равновесия, которые являются точками тройной эвтектики, а кривых моновариантного равновесия всего девять. Температуры и составы найденных невариантных точек были сопоставлены с данными, полученными при изучении неквазибинарных разрезов, а также с термодиаграммами сплавов вблизи предполагаемых точек.

Таким образом, впервые была построена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . В ней установлены области первичной кристаллизации фаз, а также координаты всех не- и моновариантных равновесий.

#### 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. Tomashik V. Cu–In–S (Copper – Indium – Sulfur). *Non-Ferrous Metal Systems*. 2006;V11C1(1): 1–19. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_24](https://doi.org/10.1007/10915981_24)

**Таблица 1.** Нонвариантные реакции в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ 

Символы	Равновесия	Составы, %			T, К
		5Cu <sub>2</sub> S	3In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7.5FeS	
e <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8)$	7.00	93.00	–	1340
e <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_1)(\text{CuIn}_5\text{S}_8) + \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	16.00	84.00	–	1330
e <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	33.00	67.00	–	1345
e <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	77.00	23.00	–	1260
e <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4) + \gamma_1(\text{FeS})$	–	51.00	49.00	1375
e <sub>6</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	52.00	–	48.00	1200
e <sub>7</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	15.50	72.50	12.00	1150
e <sub>8</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	22.00	70.00	8.00	1200
e <sub>9</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	25.50	66.00	8.500	1285
e <sub>10</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma(\text{D}_4)(\text{FeInS}_4)$	12.00	69.00	19.00	1290
e <sub>11</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	12.50	46.50	41.00	1100
e <sub>12</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	18.50	31.50	50.00	1130
E <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2)$	24.00	68.00	8.00	1150
E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{D}_2)(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma((\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x)$	16.00	71.50	12.50	1100
E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \sigma((\text{D}_4)_{1-x}(\text{D}_1)_x) + \gamma_1(\text{FeS})$	7.00	58.00	35.00	1070
E <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS}) + \delta(\text{D}_5)(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	17.50	45.00	37.50	1030
E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma(\text{D}_3)(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	38.50	18.50	43.00	1090

**Таблица 2.** Моновариантные реакции в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ 

Символы	Равновесия	T, К
e <sub>2</sub> e <sub>7</sub> E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	1330–1150–1100
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1345–1150
E <sub>1</sub> e <sub>8</sub> E <sub>2</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9) + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1150–1200–1100
E <sub>1</sub> e <sub>9</sub> E <sub>4</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma(\text{CuInS}_2)$	1150–1285–1030
E <sub>4</sub> e <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1130–1090
e <sub>4</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \gamma(\text{CuInS}_2) + \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S})$	1260–1090
e <sub>6</sub> E <sub>5</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \alpha_1(\text{Cu}_2\text{S}) + \gamma_1(\text{FeS})$	1200–1090
E <sub>4</sub> e <sub>11</sub> E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6) + \gamma_1(\text{FeS})$	1030–1100–1070
e <sub>5</sub> E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \gamma_1(\text{FeS})$	1375–1070
E <sub>2</sub> e <sub>10</sub> E <sub>3</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \delta(\text{CuFeIn}_3\text{S}_6)$	1100–1315–1070
e <sub>1</sub> p <sub>1</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \beta(\text{In}_2\text{S}_3) + \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$	1340–1305
e <sub>2</sub> e <sub>7</sub>	$\text{ж} \leftrightarrow \sigma(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x + \sigma_1(\text{Cu}_3\text{In}_3\text{S}_9)$	1330–1150

2. Binsma J. J. M., Giling L. J., Bloem J. Phase relations in the system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Journal of Crystal Growth*. 1980;50(2): 429–436. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90090-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90090-1)

3. Рустамов П. Г., Бабаева П. К., Аллазов М. Р. Диаграмма состояния разреза  $\text{FeS}-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 1979;24(8): 2208–2211.

4. Raghavan V. Fe-In-S (Iron – Indium - Sulfur). *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(3): 270. <https://doi.org/10.1361/105497198770342337>

5. Manual G. J., Patino F., Salinas E. Medición del contenido calórico de la mata de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ ) usando un calorímetro de gota. *Revista de la Sociedad Química de Mexico*. 2001;45(1): 13–16. Режим

доступа: [https://www.researchgate.net/publication/26465784\\_Medicion\\_del\\_contenido\\_calorico\\_de\\_la\\_mata\\_de\\_cobre\\_Cu2S-FeS\\_usando\\_un\\_calorimetro\\_de\\_gota](https://www.researchgate.net/publication/26465784_Medicion_del_contenido_calorico_de_la_mata_de_cobre_Cu2S-FeS_usando_un_calorimetro_de_gota)

6. Patil M., Sharma D., Dive A., Mahajan S., Sharma R. Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>S thin film deposited by chemical bath deposition method. *Procedia Manufacturing*. 2018;20: 505–508. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.075>

7. Li S., Wang H., Xu W., Si H., Tao X., Lou S., et al. Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu<sub>2</sub>S nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;330(2): 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.062>

8. Kozer V. R., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary system Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009;2(1/2): 102–107. <https://doi.org/10.30970/cma2.0087>

9. Gorai S., Guha P., Ganguli D., Chaudhuri S. Chemical synthesis of β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> powder and its optical characterization. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;82(320): 974–979. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.013>

10. Боднар И. В., Полубок В. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. Фотоэлектрохимические ячейки на монокристаллах In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. ФТП. 2003;37(11): 1346–1348. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5403>

11. Mitsui H., Sasaki T., Oikawa K., Ishida K. Phase equilibria in FeS–XS and MnS–XS (X=Ti, Nb and V) systems. *ISIJ International*. 2009;49(7): 936–941. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.936>

12. Terranova U., de Leeuw N. H. Phase stability and thermodynamic properties of FeS polymorphs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;111: 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.07.033>

13. Thomere A., Guillot-Deudon C., Caldes M. T., Bodeux R., Barreau N., Jobic S., Lafond A. Chemical crystallographic investigation on Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ternary system. *Thin Solid Films*. 2018;665: 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.003>

14. Hurman Eric R. Activities in CuS-FeS-SnS melts at 1200. *Metallurgical Transactions B*. 1993;24(2): 301–308. <https://doi.org/10.1007/bf02659132>

15. Womes M., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Aubertin F., Gonser U. Characterization of the single phase region with spinel structure in the ternary system In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS-FeS<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;97(2): 249–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90032-q](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90032-q)

16. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р. Дослідження систем типу Cu(Ag)In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки: Хімічні науки. 2009;24: 3–8.

17. Мирзоева Р. Дж., Шихалибейли Ш. Ш., Аллазов М. Р. Исследование полупроводниковой системы

CuInS<sub>2</sub>-FeS. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Материалы VII Всероссийской конференции, 10–13 ноября 2015, Воронеж. Научная книга; 2015. с. 371.

18. Trukhanov S. V., Bodnar I. V., Zhafar M. A. Magnetic and electrical properties of (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015;379: 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.120>

19. Глазов В. М., Вигодорович В. К. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия; 1969. 248с.

20. Abdullayeva Sh. S., Mammadov F. M., Bakhtiyarly İ. B. Quasi-binary section CuInS<sub>2</sub>-FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(1): 100–105. <https://doi.org/10.1134/s0036023619110020>

21. Bakhtiyarly I. B., Abdullayeva Sh. S., Gurbanova R. J., Mammadova F. M., Guseynova Sh. B. Study of interactions in the CuInS<sub>2</sub>-FeS system. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(8): 1281–1284. <https://doi.org/10.1134/s1070363219080188>

### Информация об авторах

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д. х. н., профессор, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [ibakhtiyarli@mail.ru](mailto:ibakhtiyarli@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>.

Курбанова Руксана Джалал кызы, д. фил. (по химии), доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6467-0079>.

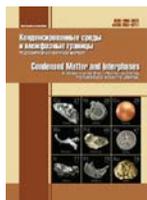
Абдуллаева Шахри Сейфалы кызы, аспирант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [sehri.abdullayeva.83@mail.ru](mailto:sehri.abdullayeva.83@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1723-2783>.

Мухтарова Зияфат Мамед кызы, д. фил. (по химии), доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [ziyafatmukhtarova@mail.ru](mailto:ziyafatmukhtarova@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1222-969X>.

Маммадова Фатмаханум Мамед, н. с., Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [Fatma.mammadova.1959@mail.ru](mailto:Fatma.mammadova.1959@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8848-1018>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 03.09.2020; одобрена после рецензирования 15.12.2020; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

УДК 535.331, 546.55/.59

**Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек  $Ag_2S$  с наночастицами серебра и золота**

И. Г. Гревцева, Т. А. Чевычелова, В. Н. Дерепко, О. В. Овчинников<sup>✉</sup>, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица, А. С. Паршина

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

**Аннотация**

Исследование направлено на разработку приемов создания гибридных наноструктур на основе коллоидных квантовых точек  $Ag_2S$  и наночастиц серебра пирамидальной геометрии, а также наностержней золота, и установление в таких структурах спектрально-люминесцентных проявлений плазмон-экситонного взаимодействия. Объектами исследования служили квантовые точки  $Ag_2S$ , пассивированных тиогликолевой кислотой (КТ  $Ag_2S/TGA$ ) и 2-меркаптопропионовой кислотой (КТ  $Ag_2S/2-MPA$ ), наностержни золота (НСт Au), наночастицы серебра (НЧ Ag) пирамидальной геометрии и их смеси. Спектральные свойства исследовали с помощью USB2000+ с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl Germany). Рассмотрена трансформация спектров люминесценции коллоидных КТ  $Ag_2S/TGA$  и КТ  $Ag_2S/2-MPA$  в смесях с НЧ Ag пирамидальной формы и НСт Au. Установлены эффекты трансформации контуров спектров люминесценции вследствие эффекта Фано, а также тушения люминесценции при непосредственном контакте КТ и НЧ.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра и золота, квантовые точки сульфида серебра, гибридные наноструктуры, спектр люминесценции

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

**Для цитирования:** Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Паршина А. С. Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек  $Ag_2S$  с наночастицами серебра и золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

**For citation:** Grevtseva I. G., Chevychelova T. A., Derepko V. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Parshina A. S. Spectral manifestations of plasmon-exciton interaction of  $Ag_2S$  quantum dots with nanoparticles of silver and gold. *Kondensirovannyyesredy i mezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

✉ Овчинников Олег Владимирович, e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru)

© Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Паршина А. С., 2021



## 1. Введение

Металлические наночастицы (НЧ), полупроводниковые квантовые точки (КТ) и гибридные структуры на их основе перспективны для решения ряда фундаментальных и научно-прикладных проблем в биологии, медицине, химии, оптоэлектронике, фотокатализе и т. д. [1–10]. Для большинства указанных приложений имеется существенная потребность в создании сенсоров различного назначения. В их числе люминесцентные термометры, датчики pH, люминесцентные индикаторы примесных ионов, биосенсоры, построенные на люминесценции КТ и красителей, а также на рассеянии света от плазмонных НЧ и т. п. Существует возможность управления спектральным положением плазмонного резонанса металлических НЧ не только за счет изменения размера [3, 4], формы [11], их диэлектрического окружения [12], но вследствие изменения структуры их интерфейсов, например, путем их декорирования полупроводниковыми КТ, спектр люминесценции которых частично или полностью перекрывается с плазмонным пиком в экстинкции света. Создание гибридных наноструктур с «плазмон-экситонным» взаимодействием, составленных из плазмонных НЧ и полупроводниковых КТ, может приводить к высокой чувствительности спектра излучения подобного рода гибридных наноструктур к примеси, окружению, свойствам окружающего раствора или матрицы. Этим достигаются уникальные сенсорные свойства гибридных наноструктур, проявляющих не только аддитивность свойств отдельных компонентов, но и новые уникальные свойства, определяющиеся как непосредственным взаимодействием компонентов, так и их непосредственной близостью друг к другу [6–18]. При этом вариация режимов связи экситона и плазмона (слабая, промежуточная и сильная) делает возможным резонансные спектрально-люминесцентные эффекты в режиме слабого (эффект Перселла), промежуточного (эффект Фано) и сильного (расщепление Раби) плазмон-экситонного взаимодействия [14, 19–21]. Для таких гибридных систем принципиальны типы возникающих взаимодействий и взаимное расстояние компонентов гибридных наноструктур. Принципиальное значение в этом случае имеет прогнозирование спектрально-люминесцентных свойств гибридных наноструктур. В литературе этот вопрос рассмотрен не в полной мере. Таким образом, исследования, посвященные синтезу наноструктур и изучению их опти-

ческих свойств, являются актуальными. В основе решения данной проблемы лежит разработка подходов к созданию гибридных наноструктур в рамках технологии, обеспечивающей различные режимы плазмон-экситонного взаимодействия НЧ металлов с КТ и молекулами красителей, а также настройку оптических резонансов компонентов гибридной наноструктуры.

Данная работа посвящена разработке приемов создания гибридных наноструктур на основе коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и НЧ серебра (НЧ Ag) пирамидальной геометрии, а также наностержней золота (НСт Au), и установление в таких структурах спектрально-люминесцентных проявлений плазмон-экситонного взаимодействия.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Образцы для исследований

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) и 2-меркаптопропионовой кислоты (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ ) средним размером 2.0 и 2.8 нм соответственно синтезировали в рамках одношаговой методики синтеза, которая предполагает использование в процессе кристаллизации молекул TGA и 2-MPA, как в качестве источника серы, так и в качестве пассиватора интерфейсов КТ [22, 23]. Данный подход заключается в смешивании исходных реагентов  $\text{AgNO}_3$  (2.4 мМ) и  $\text{TGA}(2\text{-MPA})$  (4.8 мМ). В случае использования TGA для пассивации интерфейсов КТ в качестве растворителя использовали дистиллированную воду, а при использовании 2-MPA синтез осуществляли в вязкой среде (этиленгликоль).

Методика синтеза НЧ Ag пирамидальной геометрии основана на комбинированном методе восстановления Ag цитратом натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) и боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). Для этого при комнатной температуре и постоянном перемешивании, в водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (50 мл, 0.02 М) поочередно вливали 0.5 мл PVP (0.003 М), 3 мл  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (0.03 М) 0.2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) и 0.5 мл  $\text{NaBH}_4$  (0.05 моль). На данном этапе формировались частицы преимущественно сферической формы. Воздействие на коллоидный раствор оптического излучения с длиной волны 520 нм при непрерывном перемешивании приводило к формированию пирамидальных НЧ Ag.

Формирование НСт Au в рамках коллоидного синтеза осуществляли в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), водный раствор которого образует мицеллы цилиндрического вида,

тем самым создавая анизотропные условия для роста НСт. Процедура получения НСт Au является многостадийной и заключалась в последовательном приготовлении и смешивании затравочного и ростового растворов. В качестве затравочного раствора использовали раствор сферических НЧ Au (3 нм), полученного в результате химического восстановления  $\text{HAuCl}_4$  (7 мкл, 0.36 М) раствором  $\text{NaBH}_4$  (1.0 мл, 5 мМ) в присутствии ЦТАБ (20 мл, 0.02 мМ). Ростовый раствор получали в результате смешивания  $\text{HAuCl}_4$  (28 мкл, 0.36 М), ЦТАБ (50 мл, 0.1 мМ),  $\text{AgNO}_3$  (100 мкл, 0.02 М) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (5 мл, 0.05 мМ). После внесения затравочного раствора в ростовой, реакционная смесь постепенно приобретает синюю, фиолетовую или красно-бурую окраску в зависимости от отношения длины к диаметру НСт Au. Добавление в ростовой раствор варьруемого количества  $\text{AgNO}_3$  обеспечивало управление отношения длины к диаметру НСт Au. Полученные НСт Au очищали от продуктов реакции посредством нескольких циклов центрифугирования-диспергирования.

Формирование гибридных структур осуществляли путем смешивания коллоидных растворов НСт Au (пирамидальных НЧ Ag) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$  (КТ  $\text{Ag}_2\text{S/2-MPA}$ ) в молярном соотношении  $[\nu(\text{НЧ})]:[\nu(\text{КТ})] \sim 10^{-4}$  м.д.

## 2.2. Методики экспериментальных исследований

Размер и морфологию КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S/2-MPA}$ , пирамидальных НЧ Ag и НСт Au устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры люминес-

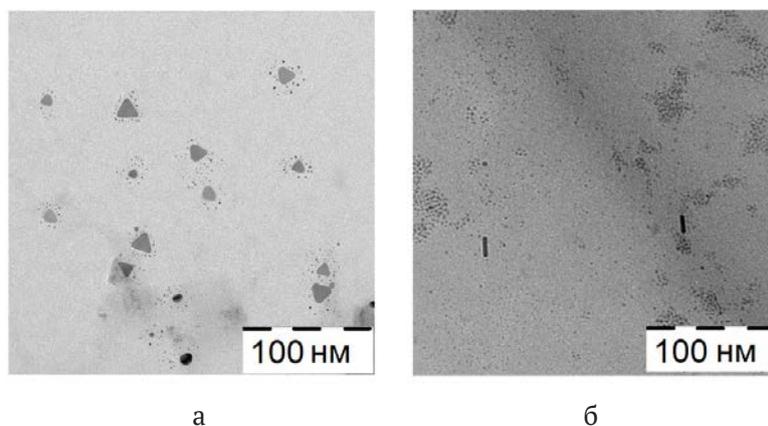
ценции и кинетику затухания люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S/2-MPA}$  и их смесей с плазмонными НЧ исследовали с помощью USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp 260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker & Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для возбуждения люминесценции использовали лазерный диод NDV7375 (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 405 нм (200 мВт).

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения пирамидальных НЧ Ag и НСт Au. Анализ ПЭМ изображений показал формирование пирамидальных НЧ Ag со средним значением длины ребра 19 нм (рис. 1а). Фотоиндуцированная трансформация морфологии НЧ Ag от сферической к пирамидальной с последующим увеличением размера приводит к длинноволновому сдвигу максимума экстинкции света от 480 до 590 нм (рис. 2а, пунктир).

Используемый подход к синтезу НСт Au обеспечил формирование и управление средними размерами (отношение длины к диаметру) НСт Au от  $20 \div 9$  нм до  $25 \div 9$  нм (рис. 1б) за счет добавления в ростовой раствор НСт Au 100 мкл и 70 мкл  $\text{AgNO}_3$  (0.02 М) соответственно. Увеличение длины НСт Au приводит к длинноволновому сдвигу максимума в спектре экстинкции света от 640 до 690 нм соответственно (рис. 2б, пунктир).

Согласно данным, полученным с помощью ПЭМ, используемые подходы к синтезу смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и НЧ Ag и НСт Au обеспечивали совместимость компонентов и формирование гибридных структур. ПЭМ изображения демонстрируют наибольшее скопление КТ вблизи НЧ Ag и НСт Au (рис. 1).



**Рис. 1.** ПЭМ – изображения, демонстрирующие формирование ассоциатов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с наночастицами Ag пирамидальной формы (а), и НСт Au (б)

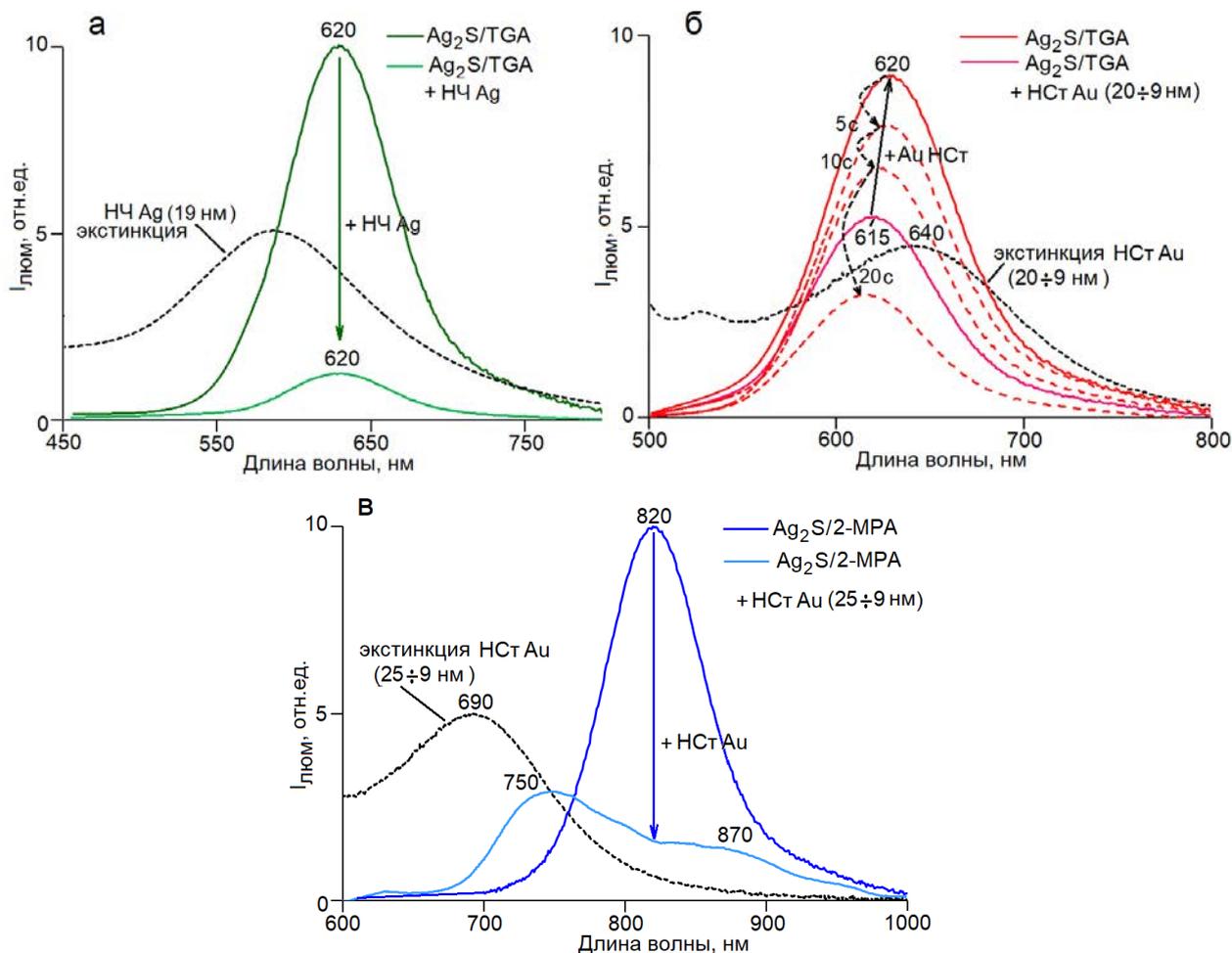
Спектры оптического поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  были смещены в коротковолновую область относительно края фундаментального поглощения монокристаллов сульфида серебра (1.09 эВ), что связано с проявлением квантово-размерного эффекта. В спектре поглощения света коллоидными КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдалась особенность в области 590 нм, характерная для наиболее вероятного экситонного перехода в поглощении. Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм наблюдали рекомбинационную люминесценцию, максимум полосы которой располагался при 615–620 нм (рис. 2а, б).

Спектр поглощения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  имеет явно выраженный максимум около 690 нм, соответствующий наиболее вероятному экситонному переходу в оптическом поглощении. Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  наблюдали рекомбинационную люминесценцию,

максимум полосы которой располагался при 820 нм (рис. 2в).

Таким образом, геометрия и размеры НЧ Ag пирамидальной формы (19 нм) и НСт Au (20±9) обеспечили значительное перекрытие спектров их экстинкции со спектрами люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (620 нм) (рис. 2а, б). Для смеси НСт Au (25±9) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (820 нм) значительного перекрытия спектра экстинкции и спектра люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  не было достигнуто (рис. 2в).

В смесях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  с плазмонными НЧ Ag пирамидальной геометрии и НСт Au в спектрах экстинкции наблюдали сложные полосы, не являющиеся простой суммой спектров компонентов смесей. Отмечено увеличение оптической плотности по всему спектру экстинкции при смешивании КТ и НЧ. Несовпадение положения максимумов полос ослабления компонентов и перераспределение интенсивностей в пределах результирующих контуров ука-



**Рис. 2.** Спектры экстинкции света НЧ Ag пирамидальной формы (а), и НСт Au размером (20±9) нм (б) и (25±9) нм (в), спектры люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (а и б), КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  (в) и их смесей НЧ

зывает на возникновение плазмон-экситонного взаимодействия между компонентами.

Однако наиболее интересные закономерности обнаружены в спектрах люминесценции КТ, находящихся в смеси с плазмонными НЧ. В смесях КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (максимум люминесценции 620 нм) с НЧ Ag (максимум экстинкции света 590 нм) наблюдали уменьшение в 8 раз интенсивности люминесценции КТ (рис. 2а), сопровождающееся уменьшением на 5–7 % времени жизни люминесценции. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют в пользу доминирующего над эффектами плазмон-экситонного взаимодействия процесса фотопереноса носителей между компонентами ассоциатов, блокирующего люминесценцию при неполном перекрытии пика экстинкции НЧ Ag (мода нанорезонатора) и люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  [10, 24].

В смесях тех же образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с плазмонными НЧ Au ( $20 \div 9$  нм) в условиях большей степени перекрытия спектров люминесценции (620 нм) и плазмонного пика (640 нм), наоборот, обнаружено возрастание квантового выхода люминесценции в 1.5 раза (рис. 2б). При этом отмечено падение интенсивности рекомбинационной люминесценции КТ ниже уровня свечения исходного образца КТ за 20 секунд воздействия возбуждающих фотонов. Исходный рост интенсивности люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  является проявлением эффекта Перселла, проявляющегося в увеличении вероятности оптического перехода вблизи нанорезонатора [25]. Однако дальнейшее заметное падение интенсивности люминесценции обусловлено, вероятно, фотостимулированным переносом заряда между компонентами рассматриваемых ассоциатов, который, как известно, приводит к блокировке люминесценции [10, 24]. Неполное тушение люминесценции свидетельствует о том, что часть КТ не имеет плотного контакта с НЧ, обеспечивающего инжекцию фотовозбужденных носителей заряда.

В смесях НСт Au ( $25 \div 9$  нм, пик экстинкции 690 нм) и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  найдено уменьшение интенсивности люминесценции КТ в максимальной полосе (820 нм). Для рассматриваемой ситуации отмечена сильная трансформация спектрального контура полосы люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ . Наряду с уменьшением пиковой интенсивности, наблюдался её рост в области короче 700 нм (рис. 2в). Такое интересное поведение спектра люминесценции, по-видимому, связано с проявлением квантовой интерферен-

ции (антирезонанс Фано) при экситон-плазмонном взаимодействии [26]. При этом установлено увеличение среднего времени жизни люминесценции с 94 до 115 нс на длине волны 750 нм и его уменьшением с 94 до 16 нс на длине волны 820 нм, что также свидетельствует о возникновении экситон-плазмонного взаимодействия. Разгорание люминесценции в области 700 нм может быть связано с эффектом Перселла для ситуации, когда между плазмонной наночастицей и квантовыми точками наблюдается непосредственный контакт. Замедление затухания люминесценции обусловлено уменьшением эффективности безызлучательной рекомбинации, вызванное изменением ближайшего окружения КТ.

#### 4. Выводы

Разработана техника получения гибридных ассоциатов на основе КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$  и НЧ Ag пирамидальной формы и НСт Au. Установлены эффекты трансформации контуров спектров люминесценции вследствие эффекта интерференции квантовых состояний (эффект Фано), а также тушения люминесценции при непосредственном контакте КТ и НЧ. Обнаруженные проявления взаимодействия КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и плазмонных наночастиц указывают на существование возможности для управления спектром и квантовым выходом ИК люминесценции КТ. Однако полученные новые экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о сложной картине проявления экситон-плазмонного взаимодействия в исследуемых системах ввиду одновременного проявления нескольких эффектов, таких как эффект Перселла, Фано, фотоиндуцированный перенос заряда между КТ и НЧ.

#### 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. Fantoni A., Fernandes M., Vygranenko Y., Louro P., Vieira M., Silva R. P. O., Texeira D., Ribeiro A. P. C., Prazeres M., Alegria E. C. B. A. Analysis of metallic nanoparticles embedded in thin film semiconductors for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*. 2018;50(246): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1523-z>
2. Hentschel M., Metzger B., Knabe B., Buse K., Giessen H. Linear and nonlinear optical properties of hybrid metallic–dielectric plasmonic nanoantennas.

- Beilstein J. Nanotechnol.* 2016;7(111): 111–120. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.13>
3. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry.* 2019;12(7): 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
  4. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews.* 2004;104(1): 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
  5. Garcia M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2011;44(28): 283001(1–20). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>
  6. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research.* 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
  7. Kim K.-S., Kim J.-H., Kim H., Laquai F., Arifin E., Lee J.-K., Yoo S., Sohn B.-H. Switching Off FRET in the hybrid assemblies of diblock copolymer micelles, quantum dots, and dyes by plasmonic nanoparticles. *ACS Nano.* 2012;6(6): 5051–5059. <https://doi.org/10.1021/nn301893e>
  8. Ovchinnikov O. V., Kondratenko T. S., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Pokutnyi S. I. Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots by dye molecules. *Journal of Nanophotonics.* 2016;10(3): 033505. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.033505>
  9. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И., Шатских Т. С., Латышев А. Н., Хай Миен Ф. Т., Хохлов В. Ю. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого. *Оптика и спектроскопия.* 2013;115(3): 389–397. <https://doi.org/10.7868/S0030403413090195>
  10. Кондратенко Т. С., Овчинников О. В., Гревцева И. Г., Смирнов М. С. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области. *Письма в Журнал технической физики.* 2016;42(7): 59–64. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43032>
  11. Etacheri V., Georgekutty R., Seery M. K., Pillai S. C. Single step morphology-controlled synthesis of silver nanoparticles. *MRS Proceedings.* 2009;1217: 1217-Y08-40. <https://doi.org/10.1557/PROC-1217-Y08-40>
  12. Shah K. W., Sreethawong T., Liu S. H., Zhang S. Y., Li S. T., Han M. Y. Aqueous route to facile, efficient and functional silica coating of metal nanoparticles at room temperature. *Nanoscale.* 2014;6(19): 11273–11282. <https://doi.org/10.1039/c4nr03306j>
  13. Fedutik Y., Temnov V. V., Schöps O., Woggon U., Artemyev M. V. Exciton-plasmon-photon conversion in plasmonic nanostructures. *Physical Review Letters.* 2007;99(13): 136802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.136802>
  14. Zhang W., Govorov A. O., Bryant G. W. Semiconductor-metal nanoparticle molecules: hybrid excitons and the nonlinear fano effect. *Physical Review Letters.* 2006;97(14): 146804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.146804>
  15. Hildebrandt N., Spillmann Ch. M., Algar W. R., Pons T., Stewart M. H., Oh E., Susumu K., Díaz S. A., Delehanty J. B., Medintz I. L. Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates: A versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications. *Chemical Reviews.* 2017; 117(2): 536–711. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00030>
  16. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nature Methods.* 2008;5(5): 763–775. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1248>
  17. Иевлев В. М., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Ключев В. Г., Холкина А. М., Утехин А. Н., Евлев А. Б. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой, люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах. *Доклады Академии наук.* 2006;409(6): 756–758. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_9282299\\_47931344.PDF](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_9282299_47931344.PDF)
  18. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Латышев А. Н., Стаселько Д. И. Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах AgCl(I). *Оптика и спектроскопия.* 2007;103(3): 497–504. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_9551779\\_53545358.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_9551779_53545358.pdf)
  19. Durach M., Rusina A., Stockman M. I., Nelson K., Toward full spatiotemporal control on the nanoscale. *Nano Letters.* 2007;7(10): 3145–3149. <https://doi.org/10.1021/nl071718g>
  20. Komarala V. K., Rakovich Yu. P., Bradley A. L. Off-resonance surface plasmon enhanced spontaneous emission from CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters.* 2006;89(25): 253118. <https://doi.org/10.1063/1.2422906>
  21. Gong H. M., Wang X. H., Du Y. M., Wang Q. Q. Optical nonlinear absorption and refraction of CdS and CdS-Ag core-shell quantum dots. *The Journal of Chemical Physics.* 2006;125(2): 024707. <https://doi.org/10.1063/1.2212400>
  22. Ovchinnikov O. V., Aslanov S. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag<sub>2</sub>S/2-MPA quantum dots. *RSC Advances.* 2019;9(64): 37312–37320. <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>

23. Kondratenko T. S., Zvyagin A. I., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;208: 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.042>

24. Кондратенко Т. С., Гревцева И. Г., Звягин А. И., Овчинников О. В., Смирнов М. С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тиазиновых красителей. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5): 640–647. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.05.45945.310-17>

25. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*. 1946;69: 681. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1963-8\\_40](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1963-8_40)

26. Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*. 1961;124: 1866–1878. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>

### Информация об авторах

*Гревцева Ирина Геннадьевна*, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: grevtseva\_ig@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>.

*Чевычелова Тамара Андреевна*, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: t.chevychelova@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Деренко Виолетта Николаевна*, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: viol.physics@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9096-5388>.

*Овчинников Олег Владимирович*, д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>.

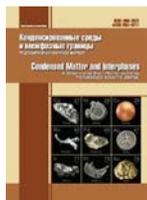
*Смирнов Михаил Сергеевич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>.

*Перепелица Алексей Сергеевич*, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Паршина Анна Сергеевна*, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anyuta\_parshina@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9455-2062>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 25.12.2020; одобрена после рецензирования 13.01.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



# Конденсированные среды и межфазные границы

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

## Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

УДК 546.66'24

### Фазовые равновесия в системе $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$

С. З. Имамалиева<sup>1✉</sup>, Г. И. Алекберзаде<sup>2</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>1,3</sup>, М. В. Буланова<sup>4</sup>,  
В. А. Гасымов<sup>1</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>2</sup>Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджана,  
пр. Азадлыг, 159, Баку AZ-1106, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французский Азербайджанский  
Университет,  
пр. Азадлыг, 6/21, Баку AZ-1101, Азербайджан

<sup>4</sup>Институт проблем материаловедения им. Францевича, НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, Киев 03142, Украина

#### Аннотация

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены фазовые равновесия по концентрационной плоскости  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  четверной системы  $Tl-Bi-Tb-Te$ . Построена диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре. Установлено, что разрез  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  делит систему  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  на две независимые подсистемы. Установлено, что подсистема  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием широкого поля твердых растворов со структурой  $Tl_3Te_3$  ( $\delta$ -фаза), занимающего более 90 % площади концентрационного треугольника. Результаты рентгенофазового анализа сплавов подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  показали образование широких областей твердых растворов на основе  $TlTbTe_2$  и  $TlBiTe_2$  вдоль разреза  $TlTbTe_2-TlBiTe_2$  ( $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фазы) и позволили определить расположение гетерогенных фазовых областей в данной подсистеме. Из порошковых дифрактограмм вычислены параметры кристаллических решеток взаимонасыщенных составов  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - и  $\delta$ -фаз.

В работе также представлены некоторые политермические разрезы, изотермические сечения при 740 и 780 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Показано, что ликвидус состоит из трех поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ - ( $Tl_2Te$ ),  $\delta$ - и  $\beta_1$ -фаз. Изученные изотермические сечения фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  наглядно демонстрируют, что направления коннод в двухфазных областях не совпадают с  $T$ - $x$  плоскостями исследуемых политермических сечений, что характерно для неквазибинарных разрезов. Полученные новые фазы представляют интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы.

**Ключевые слова:** система  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ , фазовые равновесия, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, кристаллическая решетка, топологические изоляторы

**Благодарности:** 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 частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

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

© Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И., Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Для цитирования:** Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И., Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

**For citation:** Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Bulanova M. V., Gasymov V. A., Babanly M. B. Phase relations in the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23 (1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

## 1. Введение

Бинарные и сложные халькогениды тяжелых р-элементов представляют интерес как материалы, обладающие рядом интересных функциональных свойств, как например, электронные, оптические, термоэлектрические, а также свойствами топологического изолятора и т. д. [1–9].

Несмотря на токсичность таллия, сложные халькогениды таллия рассматриваются как перспективные топологические изоляторы [10–15], полуметаллы Вейля [16, 17], фотодетекторы [18, 19], детекторы рентгеновского и гамма-излучений [20, 21], а также термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [22–25].

Введение в кристаллическую решетку халькогенидов атомов *d*- и *f*-элементов может улучшить их свойства и придать им дополнительную функциональность, например, магнитные свойства [26–29].

Для оптимизации функциональных свойств вышеуказанных материалов необходимо построение диаграмм состояния соответствующих систем, особенно составленных из структурных аналогов, поскольку в них ожидается образование широких полей твердых растворов [7, 30–32].

Данная работа является продолжением наших исследований по фазовым равновесиям в системах на основе теллуридов таллия-РЗЭ, в которых выявлены широкие поля твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  и которые представляют практический интерес как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [32–36].

Целью данной работы явилось исследование твердофазных равновесий в системе  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ .

Исходные соединения и фазовые равновесия в граничных системах изучены довольно подробно [33, 37–43].

$Tl_2Te$  плавится конгруэнтно при 698 [37] и кристаллизуется в моноклинной структуре (Пр.Гр.  $C_2/C$ ;  $a = 15.662$ ;  $b = 8.987$ ;  $c = 31.196 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.76^\circ$ ,  $z = 44$ ) [38].

$TlBiTe_2$  также плавится конгруэнтно при 820 К [39] и имеет гексагональную кристаллическую решетку (Пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) с параметрами  $a = 4.526$ ;  $c = 23.12 \text{ \AA}$ ;  $z = 3$  [40].

Соединение  $TlTbTe_2$  является изоструктурным аналогом  $TlSbTe_2$  и имеет следующие параметры решетки:  $a = 4.416$ ;  $c = 24.27 \text{ \AA}$ ;  $z = 3$  [41].

Система  $Tl_2Te-TlBiTe_2$ , изученная авторами [38], характеризуется образованием конгруэнтно плавящего при 830 К соединения  $Tl_9BiTe_6$ . Это соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке и имеет следующие параметры решетки  $a = 8.855$ ,  $c = 13.048 \text{ \AA}$ ,  $z = 2$  [42]. Согласно данным работы [39], в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  обнаружены непрерывные твердые растворы с морфотропный переходом вблизи  $Tl_2Te$ . Учитывая, что  $Tl_2Te$  и  $Tl_9BiTe_6$  кристаллизуются в различных кристаллических структурах, это утверждение кажется маловероятным. Поэтому в работе [43] повторно изучены фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  и показано, что данная система квазибинарна и характеризуется образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных соединений.

Система  $Tl_2Te-TlTbTe_2$  изучена в области составов  $\geq 80$  мол. %  $Tl_2Te$  [35]. Показано, что она характеризуется образованием соединения  $Tl_9TbTe_6$ , плавящегося с разложением по перитектической реакции при 780 К и имеющего следующие параметры тетрагональной решетки  $a = 8.871$ ;  $c = 12.973 \text{ \AA}$ ,  $z = 2$ . Подсистема  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  на основе  $Tl_9TbTe_6$ .

В системе  $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  обнаружены непрерывные твердые растворы на основе исходных соединений [33].

Несмотря на изоструктурный характер исходных соединений, система  $TlBiTe_2-TlTbTe_2$  характеризуется ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Растворимость на основе  $TlBiTe_2$  достигает ~45 мол. %, а на основе  $TlTbTe_2$  – 22 мол. % [44].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы и синтез

Исходные бинарные и тройные соединения были синтезированы путем прямого взаимодействия элементарных компонентов (таллий, № по каталогу 7440-28-0; теллур, 13494-80-9; висмут

7440-69-9; тербий, 7440-27-9) высокой чистоты, приобретенных у немецкой фирмы Alfa Aesar.

Конгруэнтно плавящиеся соединения  $Tl_2Te$ ,  $Tl_9BiTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$ , каждый по 10 грамм, готовили путем сплавления элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах в однозонной электрической печи при 850 К. Для достижения равновесного состояния после синтеза промежуточный слиток  $TlSbTe_2$  подвергали термообработке 700 К в течение 500 ч.

Синтез инконгруэнтно плавящихся соединений  $Tl_9TbTe_6$  и  $TlTbTe_2$  осуществляли керамическим методом при 1000 К в течение 100 часов. Для предотвращения взаимодействия тербия с кварцем были использованы графитированные ампулы. После сплавления промежуточные слитки медленно охлаждали до комнатной температуры, измельчали в агатовой ступке, запрессовывали в таблетки и отжигали при 900 К в течение 500 часов.

Чистота синтезированных соединений контролировалась методами дифференциального термического анализа (ДТА) и порошковой рентгенографии (РФА).

Образцы системы  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ , по 1 г каждый, были приготовлены путем сплавления предварительно синтезированных и идентифицированных бинарных и тройных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной электрической печи при температуре на 30–50° выше температуры плавления соединений с последующим охлаждением в отключенной печи.

## 2.2. Методы исследования

Для контроля чистоты синтезированных соединений и промежуточных образцов был применен метод порошкового РФА (дифрактометр Bruker D8, излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Анализ проводился при комнатной температуре в интервале углов  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ . Параметры кристаллических решеток сплавов были определены по данным порошковых рентгенограмм с использованием программного обеспечения Torax V3.0.

ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH 404 F1 Regasus в интервале температур от комнатной до  $\sim 1400$  К в зависимости от состава сплавов при скорости нагрева  $10$  К·мин<sup>-1</sup>. Температуры тепловых эффектов, в основном, определяли из кривых нагревания.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Диаграмма твердофазных равновесий системы $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

На рис. 1 представлена диаграмма твердофазных равновесий системы  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ .

Как видно, стабильное сечение  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ , характеризующееся образованием непрерывного ряда твердых растворов [36], делит систему  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  на две независимые подсистемы.

Подсистема  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  характеризуется образованием широких полей твердых

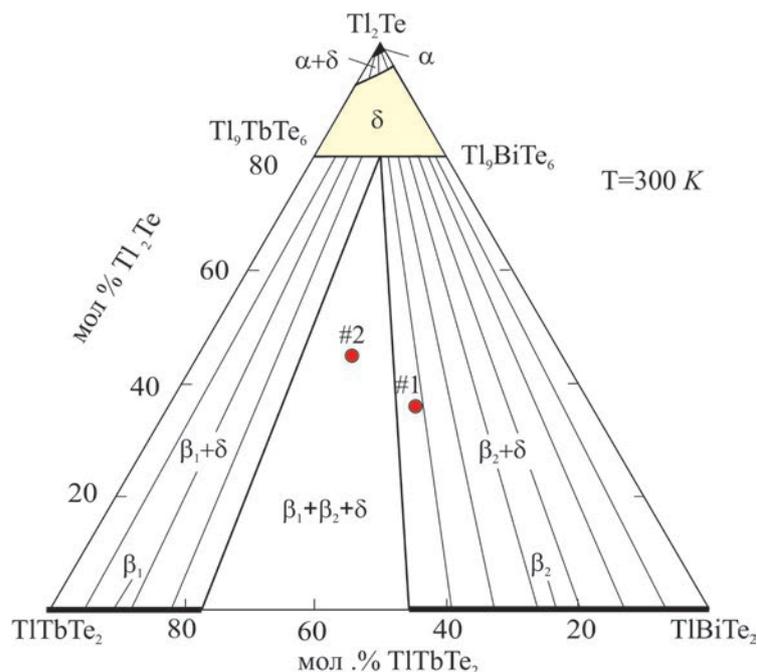


Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий в системе  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  ( $\delta$ -фаза), занимающих более 90 % площади концентрационного треугольника. На основе  $Tl_2Te$  обнаружена узкая область  $\alpha$ -фазы на основе этого соединения. Области  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз разделены двухфазной областью  $\alpha+\gamma$ . Следует отметить, что подобная схема фазовых равновесий была обнаружена при изучении системы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9ErTe_6$  [43].

При изучении подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  был исследован ряд

сплавов из этой области. Мы также использовали результаты наших предыдущих работ [36, 44].

Взаимодействие  $\delta$ -фазы с твердыми растворами на основе  $TlTbTe_2$  ( $\beta_1$ ) и  $TlBiTe_2$  ( $\beta_2$ ) приводит к образованию широких двухфазных ( $\beta_1+\delta$  и  $\beta_2+\delta$ ) полей, разделенных трехфазной областью  $\beta_1+\beta_2+\delta$ . Расположение и протяженность фазовых областей подтверждены данными РФА. В качестве примера на рис. 2 приведены дифрактограм-

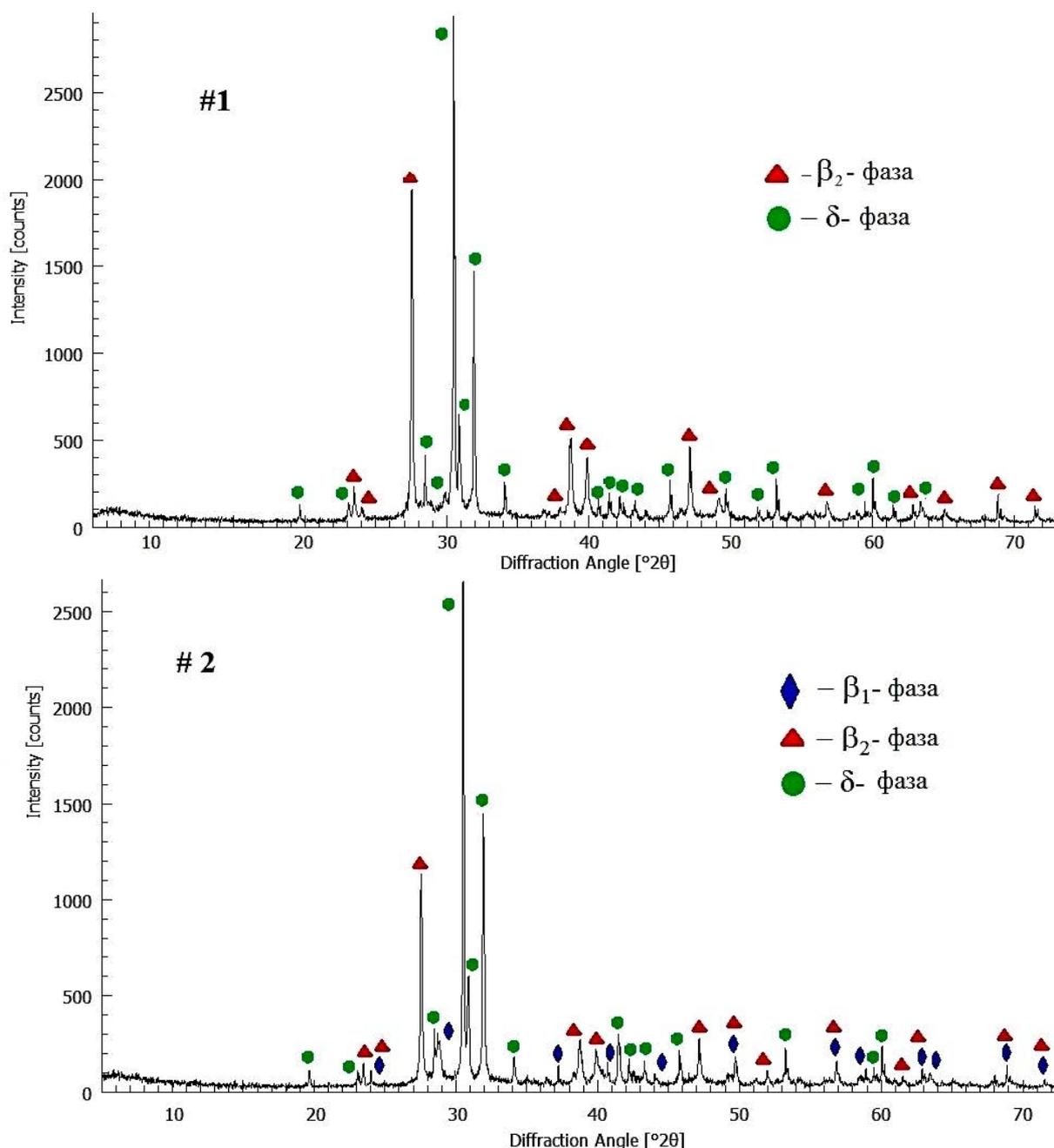


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы образцов № 1 и № 2 из двух- и трехфазной областей подсистемы  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$

мы сплавов из двухфазной  $\beta_1+\delta$  (№ 1) и трехфазной  $\beta_1+\beta_2+\delta$  (№ 2) областей.

Индексированием порошковых рентгенограмм образцов № 1 и № 2 были получены следующие параметры кристаллической решетки:

Образец № 1:  $a = 4.4883$ ,  $c = 23.580$  ( $\beta_1$ -фаза);  $a = 8.8626$ ,  $c = 13.008 \text{ \AA}$  ( $\delta$ -фаза)

Образец № 2:  $a = 4.4793$ ,  $c = 23.481$  ( $\beta_1$ -фаза);  $a = 4.4472$ ,  $c = 24.007$  ( $\beta_2$ -фаза);  $a = 8.8630$ ,  $c = 13.008 \text{ \AA}$  ( $\delta$ -фаза).

Сравнение этих данных с результатами [36, 44] показывает, что образец № 1 состоит из двухфазной смеси  $\beta_1$ -фазы состава 40 мол. %  $\text{TlTbTe}_2$  вдоль сечения  $\text{TlBiTe}_6$ - $\text{TlTbTe}_2$  и  $\delta$ -фазы с составом 50 мол. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  по разрезу  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ - $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Образец № 2 состоит из трехфазной смеси  $\beta_1+\beta_2+\delta$  со следующими составами фаз:  $\beta_1$  и  $\beta_2$ -фазы 45 и 77 моль. %  $\text{TlTbTe}_2$  по разрезу, а  $\delta$ - 50 моль. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Эти данные совпадают с данными рис. 1.

### 3.2. Поверхность ликвидуса $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$

Поверхность ликвидуса системы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  состоит из трех полей первичной кристаллизации  $\alpha$ -,  $\delta$ - фаз и  $\beta_2$ -фазы на основе соединения  $\text{TlTbTe}_2$  (рис. 3). Эти поля разделены кривыми  $p_1p_1'$  и  $p_2p_2'$ , которые соответствуют моновариантным перитектическим

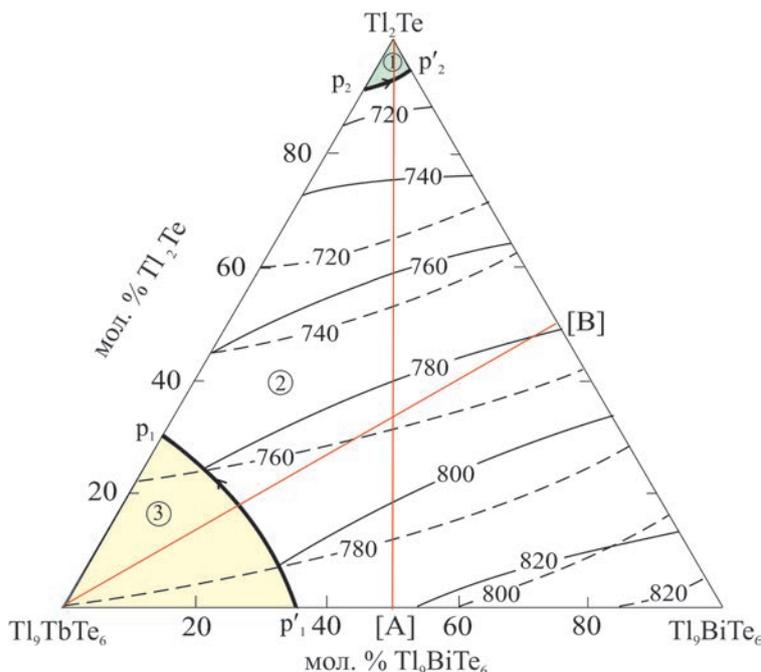
процессам  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$  и  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$ . Поверхность солидуса состоит из двух областей завершения кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз.

### 3.3. Некоторые политермические и изотермические разрезы фазовой диаграммы системы $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$

Для подтверждения правильного построения поверхности ликвидуса подсистемы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  и уточнения границ областей первичной кристаллизации  $\delta$ -фазы и  $\text{TlTbTe}_2$ , были построены политермические разрезы  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  и  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  (A и B – сплавы составов 1: 1 граничных систем  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ ) фазовой диаграммы системы.

Кривая ликвидуса разреза  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  состоит из двух кривых, соответствующих первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Точка их пересечения соответствует началу моновариантной перитектической реакции  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$ .

По разрезу  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  в области составов до ~65 мол. %  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  из расплава первично кристаллизуется  $\delta$ -фаза, в то время как в сплавах с более высоким содержанием  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  сначала кристаллизуется  $\beta_1$ -фаза на основе  $\text{TlTbTe}_2$ , затем протекает моновариантное перитектическое равновесие  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$ . В этой реакции  $\beta_1$ -фаза полностью расходует и избыток расплава кристаллизуется в  $\delta$ -фазу.



**Рис. 3.** Проекция поверхностей ликвидуса (сплошные линии) и солидуса (пунктирные линии) подсистемы  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ . Поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\delta$ ; 3 –  $\beta_1$ . Красные линии – изученные политермические разрезы  $\text{Tl}_2\text{Te}-[\text{A}]$  и  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6-[\text{B}]$  фазовой диаграммы подсистемы

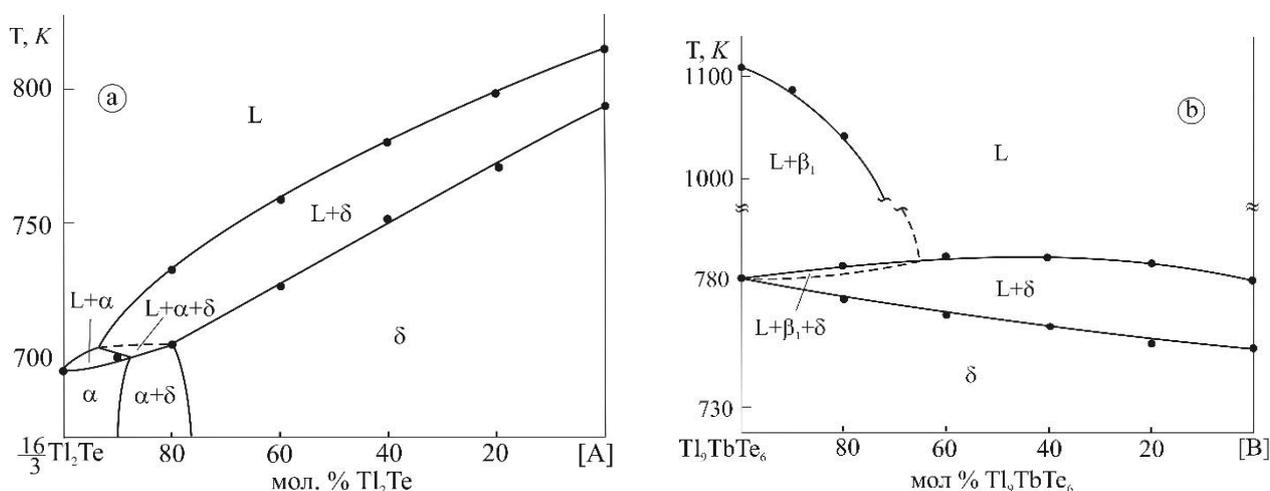
Наличие моновариантных перитектических реакций  $L+\beta_2\leftrightarrow\delta$  и  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$  (рис. 3, кривые  $p_2p_2'$  и  $p_2p_2$ ) в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  должно приводить к образованию трехфазных областей  $L+\alpha+\delta$  и  $L+\beta_1+\delta$  на политермических разрезах  $Tl_2Te-[A]$  и  $Tl_9TbTe_6-[B]$ , соответственно (рис. 4). Очень узкие диапазоны температур этих реакций не позволяют зафиксировать эти области методом ДТА. Учитывая известные принципы построения политермических срезов [45], области  $L+\beta_1+\delta$  и  $L+\alpha+\delta$  разделены пунктирными линиями.

Изотермические сечения объемной фазовой диаграммы важны для выбора состава рас-

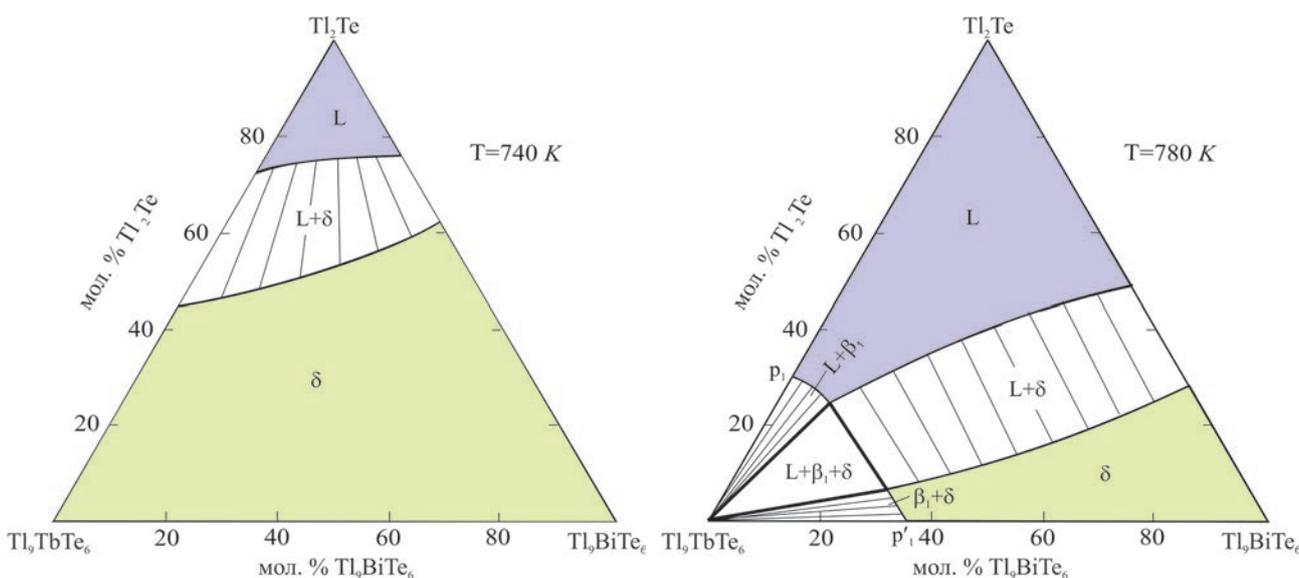
творов-расплавов при выращивании монокристаллов путем направленной кристаллизации.

Как видно из изотермических сечений при 740 и 780 К, первое состоит из сопряженных кривых ликвидуса и солидуса, разграничивающих однофазные области  $L$  и  $\delta$ . Эти кривые связаны коннодами и разграничивают двухфазную область  $L+\delta$ . Изотермическое сечение при 780 К в дополнение к этим фазовым областям также отражает гетерогенные области  $L+\beta_1, \beta_1+\delta$  и  $L+\beta_1+\delta$ , которые разграничены с учетом данных о граничных системах  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  [35, 43].

Сравнение изотермического (рис. 5) и политермических (рис. 4) сечений фазовой диаграм-



**Рис. 4.** Политермические сечения  $Tl_2Te-[A]$  и  $Tl_9TbTe_6-[B]$  фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  четверной системы  $Tl-Sb-Tb-Te$ . А и В – эквимоллярные составы на граничных системах  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  и  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  как показано на рис. 3



**Рис. 5.** Изотермические сечения при 740 and 780 К фазовой диаграммы подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$

мы системы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  наглядно демонстрирует, что направления коннод не совпадают с Т-х плоскостями исследуемого внутреннего сечения, что характерно для неквазибинарных политермических сечений.

#### 4. Заключение

Методами ДТА и РФА установлен характер твердофазных равновесий в  $Tl_2Te-TlTbTe_2-TlBiTe_2$ . Построена диаграмма твердофазных равновесий при комнатной температуре, ряд поли- и изотермических сечений, а также проекция поверхности ликвидуса и солидуса системы в области составов  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Разрез  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ , характеризующийся образованием непрерывных твердых растворов ( $\delta$ -фаза) делит систему  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  на две независимые подсистемы. Подсистема  $Tl_9BiTe_6-TlBiTe_2-TlTbTe_2-Tl_9TbTe_6$  характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе  $TlTbTe_2$  ( $\beta_1$ -фаза) и  $TlBiTe_2$  ( $\beta_2$ -фаза). Область гомогенности  $\delta$ -фазы охватывает большую (> 90 %) часть площади подсистемы  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Полученные твердые растворы  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\delta$  представляют большой интерес как потенциальные магнитные топологические изоляторы и термоэлектрические материалы.

#### 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. Ahluwalia G. K. (ed.). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Switzerland: Springer; 2017. 461 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
2. Alonso-Vante N. Outlook. In: *Chalcogenide materials for energy conversion: Pathways to oxygen and hydrogen reactions*. *Nanostructure Science and Technology*. Springer, Cham; 2018. 226 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0_7)
3. Scheer R., Schock H-W. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*. Wiley-VCH; 2011. 368 p. <https://doi.org/10.1002/9783527633708>
4. Palchoudhury S., Ramasamy K., Gupta A. Multinary copper-based chalcogenide nanocrystal systems from the perspective of device applications. *Nanoscale Advances*. 2020;2(8): 3069–3082. <https://doi.org/10.1039/D0NA00399A>
5. Lin S., Li W., Bu Z., Shan B., Pei Y. Thermoelectric p-type  $Ag_9GaTe_6$  with an intrinsically low lattice thermal conductivity. *ACS Applied Energy Materials*. 2020;3(2): 1892–1898. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02330>
6. Banik A., Roychowdhury S., Biswas K. The journey of tin chalcogenides towards high-performance thermoelectrics and topological materials. *Chemical Communications*. 2018;54(50): 6573–6590. <https://doi.org/10.1039/C8CC02230E>
7. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Zeugner A., Aliev Z. S., Gass S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Estyunin D., Shikin A. M., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Vyazovskaya A. Yu., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Büchner B., Schwier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kisner K., Min C.-H., Moser S. K., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019; 576(7787): 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
8. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in the materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
9. Ding J., Liu C., Xi L., Xi J., Yang J. Thermoelectric transport properties in chalcogenides  $ZnX$  ( $X=S, Se$ ): From the role of electron-phonon couplings. *Journal of Materiomics*. 2021;7(2): 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.007>
10. Segawa K. Synthesis and characterization of 3D topological insulators: a case  $TlBi(S_{1-x}Se_x)_2$ . *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015;16(1): 014405–8. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/1/014405>
11. Usanmaz D., Nath P., Toher C., Plata J. J., Friedrich R., Fornari M., Nardelli M. B., Curtarolo S. Spinodal superlattices of topological insulators. *Chemistry of Materials*. 2018;30(7): 2331–2340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05299>
12. Wang Z., Segawa K., Sasaki S., Taskin A. A., Ando Y. Ferromagnetism in Cr-doped topological insulator  $TlSbTe_2$ . *APL Materials*. 2015;3: 083302-7. <https://doi.org/10.1063/1.4922002>
13. Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Chulkov E. V. Ternary thallium-based semimetal chalcogenides  $Tl-V-VI_2$  as a new class of three-dimensional topological insulators. *JETP Letters*. 2010;91(11): 594–598. <https://doi.org/10.1134/S0021364010110111>
14. Filnov S. O., Klimovskikh I. I., Estyunin D. A., Fedorov A., Voroshnin V., Koroleva A. V., Shevchenko E. V., Rybkin A. G., Aliev Z. S., Babanly M. B.,

- Amiraslanov I. R., Mamedov N. T., Schwier E. F., Miyamoto K., Okuda T., Kumar S., Kimura A., Misheneva V. M., Shikin A. M., Chulkov E. V. Probe-dependent Dirac-point gap in the gadolinium-doped thallium-based topological insulator  $\text{TlBi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Se}_2$ . *Physical Review B*. 2020;102: 085149-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085149>
15. Arpino K. E., Wasser B. D., McQueen T. M. Superconducting dome and crossover to an insulating state in  $[\text{Tl}_4]\text{Tl}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ . *APL Materials*. 2015;3(4): 041507-8. <https://doi.org/10.1063/1.4913392>
16. Ruan J., Jian S.-K., Zhang D., Yao H., Zhang H., Zhang S.-C., Xing D. Ideal Weyl semimetals in the chalcopyrites  $\text{CuTlSe}_2$ ,  $\text{AgTlTe}_2$ ,  $\text{AuTlTe}_2$ , and  $\text{ZnPbAs}_2$ . *Physical Review Letters*. 2016;116: 226801-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.226801>
17. Singh B., Sharma A., Lin H., Hasan M. Z., Prasad R., Bansil A. Topological electronic structure and Weyl semimetal in the  $\text{TlBiSe}_2$  class of semiconductors. *Physical Review B*. 2012;86: 115208-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115208>
18. 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  $\text{Tl}_4\text{SnX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Te}$ ) ternary compounds for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;710: 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
19. Barchiy I., Sabov M., El-Naggar A. M., AlZayed N. S., Albassam A. A., Fedorchuk A. O., Kityk I. V.  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3$  and  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2016;27: 3901-5. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4240-4>
20. Shi H., Lin W., Kanatzidis M. G., Szeles C., Du M.-H. Impurity-induced deep centers in  $\text{Tl}_6\text{Si}_4$ . *Journal of Applied Physics*. 2017;121(14): 145102-5. <https://doi.org/10.1063/1.4980174>
21. Das S., Peters J. A., Lin W. W., Kostina S. S., Chen P., Kim J., Kanatzidis M. G., Wessels B. W. Charge transport and observation of persistent photoconductivity in  $\text{Tl}_6\text{Se}_4$  single crystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(7): 1538–1544. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00336>
22. Ding G., He J., Cheng Z., Wang X., Li S. Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type  $\text{TlInTe}_2$ . *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6: 13269–13274. <https://doi.org/10.1039/C8TC03492C>
23. Shi Y., Assoud A., Ponou S., Lidin S., Kleinke H. A. New material with a composite crystal structure causing ultralow thermal conductivity and outstanding thermoelectric properties:  $\text{Tl}_2\text{Ag}_{12}\text{Te}_{7+8}$ . *Journal of American Chemical Society*. 2018;140(27): 8578–8585. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04639>
24. Han C., Sun Q., Li Z., Dou S. X. Thermoelectric enhancement of different kinds of metal chalcogenides. *Advanced Energy Materials*. 2016;6(15): 1600498-1-1600498-36. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600498>
25. Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R., Schwarzmüller S., Oeckler O. The influence of nanoscale heterostructures on the thermoelectric properties of Bi-substituted  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2017;643: 447–454. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600449>
26. Maier S., Lefèvre R., Lin X., Nunna R., Berthebaud D., Hébert S., Mar A., Gascoin F. The solid solution series  $\text{Tl}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_5\text{Se}_8$ : crystal structure, magnetic and thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3: 10509–10517. <https://doi.org/10.1039/C5TC01766A>
27. Guo Q., Kleinke H. Thermoelectric properties of hot-pressed ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) and  $\text{Tl}_{10-x}\text{La}_x\text{Te}_6$  ( $0,90 < x < 1,05$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;630: 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.025>
28. Isaeva A., Schoenemann R., Doert T. Syntheses, Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Tl}_9\text{RETe}_6$  ( $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). *Crystals*. 2020;10(4): 277-11. <https://doi.org/10.3390/cryst10040277>
29. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Dube P. A., Greedan J. E., Kleinke H. Magnetic properties of  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$ ,  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$  and  $\text{Sm}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;589: 389–392. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.229>
30. Villars P, Prince A. Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams (10 volume set). Materials Park, OH: ASM International; 1995. 15000 p.
31. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
32. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия-РЗЭ со структурой  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  и многокомпонентных фаз на их основе. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2018;20(3): 332–347. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
33. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Mahmudova M. A., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Experimental study of the  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ – $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ – $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  section of the  $\text{Tl}$ - $\text{Pb}$ - $\text{Bi}$ - $\text{Tb}$ - $\text{Te}$  system. *Materials Research*. 2018;21(4): e20180189-6. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0189>
34. Imamaliyeva S. Z., Alakbarova G. I., Babanly K. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B.  $\text{Tl}_2\text{Te}$ – $\text{Tl}_9\text{SbTe}_6$ – $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$  system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2018;2(3): 221–230. Режим доступа:

<http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V2N3/Imamaliyeva%20et%20al.pdf>

35. Имамалиева С. З., Гасанлы Т. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(4): 354–361. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17040066>

36. Имамалиева С. З., Гасанлы Т. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(7): 701–705. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17070053>

37. Асадов М. М., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Te$ . *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1977;13(8): 1407–1410.

38. Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y.  $Tl_2Te$  and its relationship with  $Tl_5Te_3$ . *Acta Crystallographica Section C*. 2002;58(5): 163. <https://doi.org/10.1107/s0108270102005085>

39. Babanly M. B., Azizulla A., Kuliev A. A. System  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(9): 2356–2359.

40. Pradel A., Tedenac J. C., Brun G., Maurin M. Mise au point dans le ternaire  $Tl-Bi-Te$ . Existence de deux phases nonstoichiométriques de type  $TlBiTe_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1982;5(1): 99–111. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90296-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90296-1)

41. Duczmal M. Structure, właściwości magnetyczne i pole krystaliczne w potrojnych chłogach lantanowcow i talu  $TlLnX_2$  ( $X = S, Se$  lub  $Te$ ). Monografie. Wrocław: Politechniki Wrocławskiej; 2003. 67 p. (In Polish)

42. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuth nonathallium hexatelluride  $BiTl_9Te_6$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1994;209: 95. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.95>

43. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Система  $Tl-Bi-Er-Te$  в области составов  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9ErTe_6$ . Журнал неорганической химии. 2019;64(7): 907–913. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070195>

44. Alakbarzade G. I. Solid-phase equilibria in the  $TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system. *Chemical Problems*. 2019;4: 565–570. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-4-565-570>

45. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем*. М.: МФТИБ; 2006. 332 с.

### Информация об авторах

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>.

Ганира Ильгар Алекберова, аспирант, Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: alakbarzadegi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8500-0007>.

Дунья Магомед Бабанлы, д. х. н., доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французский Азербайджанский Университет, Баку, Азербайджан; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>.

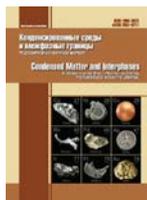
Марина Вадимовна Буланова, д. х. н., ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. Францевича, НАН Украины, Киев, Украина; e-mail: mvbulanova2@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8691-0982>

Вагиф Акпер Гасымов, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 08.01.2021; одобрена после рецензирования 8.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

**Особенности двухстадийного формирования структур макропористого и мезопористого кремния**

**А. С. Леньшин<sup>✉</sup>, А. Н. Лукин, Я. А. Пешков, С. В. Канныкин, Б. Л. Агапов, П. В. Середин, Э. П. Домашевская**

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

**Аннотация**

Целью данной работы являлось формирование многослойных структур макропористого кремния и исследование их структурно-морфологических и оптических характеристик, по сравнению с характеристиками многослойных структур мезопористого кремния.

В работе представлены результаты развития методик формирования многослойных структур пористого кремния *por-Si* ступенчатым изменением тока при двухстадийных режимах электрохимического травления.

Методами сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской рефлектометрии получены данные о морфологии, составе и пористости макропористых и мезопористых образцов кремния. Показано, что при двухстадийном росте пористых слоев кремния глубина залегания границы между слоями структуры определяется первичным режимом электрохимического травления, а общая толщина слоя растет с увеличением удельной плотности тока электрохимического травления.

Сравнительный анализ относительной интенсивности и тонкой структуры колебательных мод ИК-спектров свидетельствует о значительно более развитой удельной поверхности пор и большей сорбционной способности мезопористого кремния, по сравнению с макропористым кремнием.

**Ключевые слова:** макропористый кремний, мезопористый кремний, электрохимическое травление, пористость, ИК-спектры, рентгеновская рефлектометрия

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 19-42-363004. Работа по отработке методик формирования слоев пористого кремния различной пористости выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007. Часть работы выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZGU-2020-0036 в рамках Государственного задания Вузам. Исследования проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

**Для цитирования:** Леньшин А. С., Лукин А. Н., Пешков Я. А., Канныкин С. В., Агапов Б. Л., Середин П. В., Домашевская Э. П. Особенности двухстадийного формирования структур макропористого и мезопористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 41–48. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

**For citation:** Lenshin A. S., Lukin A. N., Peshkov Ya. A., Kannykin S. V., Agapov B. L., Seredin P. V., Domashevskaya E. P. Features of two-stage formation of macroporous and mesoporous silicon structures. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (1): 41–48. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

✉ Леньшин Александр Сергеевич, e-mail: [lenshinas@phys.vsu.ru](mailto:lenshinas@phys.vsu.ru)

© Леньшин А. С., Лукин А. Н., Пешков Я. А., Канныкин С. В., Агапов Б. Л., Середин П. В., Домашевская Э. П., 2021



## 1. Введение

Использование пористого кремния *por-Si* в качестве одного из материалов современной твердотельной функциональной электроники обусловлено наличием у этого материала многих практически полезных функциональных характеристик и его совместимостью с большинством технологических производственных процессов. Известно, что в зависимости от методики получения *por-Si* может обладать чрезвычайно большой площадью удельной поверхности пор (до 500 м<sup>2</sup>/г), высокой реакционной способностью и интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом диапазоне длин волн [1–4].

Ранее в XX веке до введения в научную терминологию понятия «нано» и наноразмерной шкалы по классификации IUPAC поры радиусом до 0.2 нм называли субмикropорами, поры радиусом 0.2–1.0 нм – микropорами, радиусом 1–25 нм – мезопорами, а радиусом более 25 нм – макropорами [5]. В настоящее время имеются варианты систематизации пористых материалов по их морфологии и физико-химическим свойствам. Независимо от размера пор, пористый кремний принято характеризовать таким параметром, как «пористость» *P*, то есть отношением объёма пор к общему объёму пористого слоя образца, а также средним размером элементов структуры. При малом показателе пористости свойства *por-Si* будут близки к свойствам кристаллического кремния, но при его увеличении могут сильно изменяться. Например, при значении пористости *P* не менее 50 %, в образцах *por-Si* обнаруживается фотолюминесценция [6].

Пористый кремний в зависимости от исходного материала, пористости и условий формирования обладает широким интервалом величин удельного сопротивления ( $10^{-2}$ – $10^{11}$  Ом·см), диэлектрической проницаемости (1.75–12) и показателя преломления (1.2–3.5) [7]. В ряде работ показано [1–4], что изменением режимов формирования *por-Si* и постобработки его поверхности можно достаточно эффективно

управлять морфологией, составом поверхности, оптическими и адсорбционными свойствами *por-Si* [6].

На структурах пористого кремния продемонстрированы возможности создания газовых сенсоров, оптических сенсоров и сенсоров влажности. Использование многостадийных режимов формирования пористого слоя на монокристаллическом кремнии также может быть перспективно для тонкой подстройки его поверхностных и объёмных функциональных характеристик с целью дальнейшего формирования на его поверхности тонких слоев таких современных материалов нанoeлектроники, как металлооксидные структуры или структуры типа A3B5 [1–4, 8–10].

Целью данной работы являлось исследование формирования многослойных структур макropористого кремния и их структурно-морфологических и оптических характеристик по сравнению с характеристиками многослойных структур мезопористого кремния, полученными нами ранее [11].

## 2. Экспериментальная часть

Многослойные структуры пористого кремния (далее называемые «макрпористый кремний») были сформированы на поверхности подложек кристаллического кремния *c-Si*(100) с удельным сопротивлением 0.3 Ом·см, легированного фосфором. Электрохимическое травления (ЭХТ) осуществлялось в растворе плавиковой кислоты и диметилформамида с добавлением перекиси водорода и серной кислоты при периодическом изменении плотности тока. При этом в процессе двухстадийного ЭХТ ступенчато изменялась плотность тока. Режимы электрохимического травления приведены в табл. 1.

Образцы получены в режимах, аналогичных тем, в которых были синтезированы образцы мезопористого кремния в нашей предыдущей работе [11]. Изменялся только состав раствора ЭХТ в сторону меньшего содержания плавико-

**Таблица 1.** Режимы получения образцов пористого кремния

№	Режим травления	Плотность анодного тока, мА/см <sup>2</sup>	Время травления, минуты
1	одностадийный	15	10
2	одностадийный	50	10
3	двухстадийный	50/15	5/5
4	двухстадийный	15/50	5/5

вой кислоты. Исследования морфологических особенностей образцов были проведены методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ (JEOL JSM 6380 LV).

ИК-спектры многослойных структур были получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [9] в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры сняты по истечении двух недель после получения образцов.

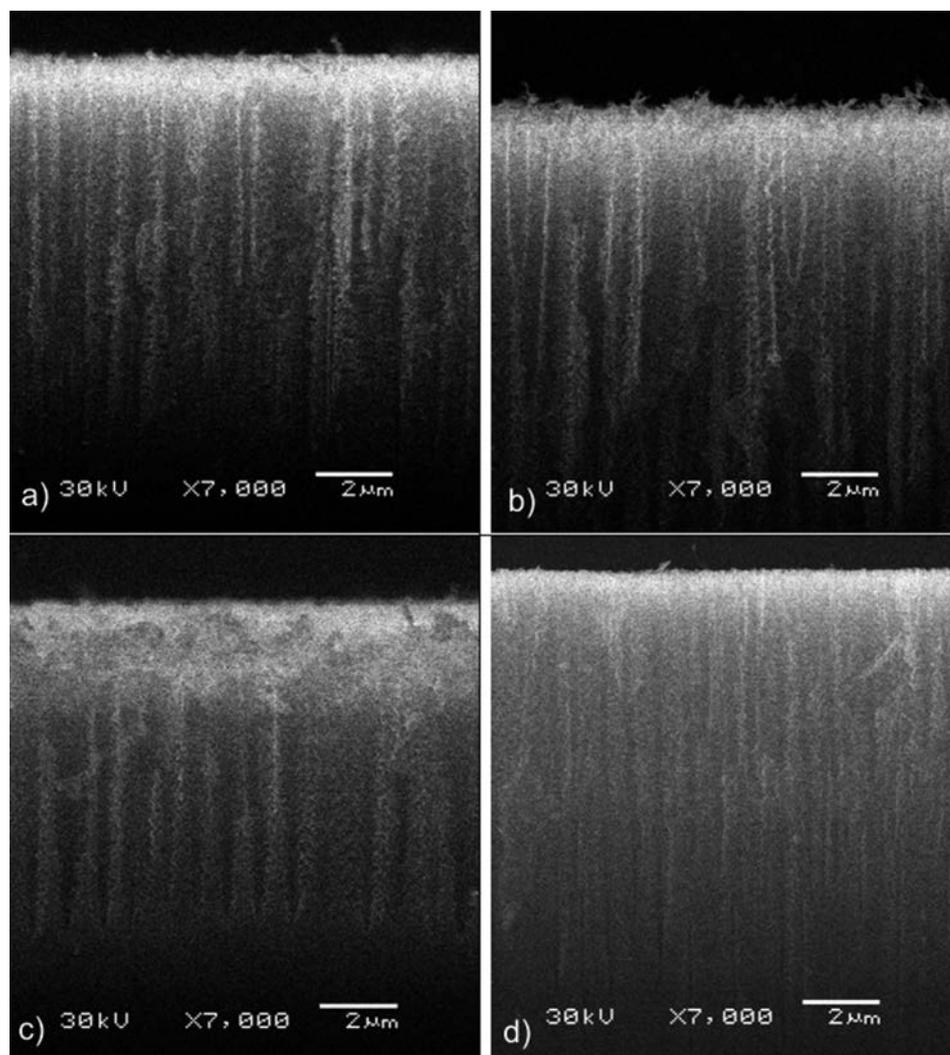
Для определения пористости поверхностного слоя *por*-Si толщиной около 10 нм образцы, полученные при одностадийном ЭХТ, были исследованы методом рентгеновской рефлектометрии (XRR) на лабораторном дифрактометре ARL X'TRA (Cu K $\alpha$ ) в геометрии Брегга–Брента в интервале малых углов ( $2\theta = 0.1$ – $1^\circ$ ).

### 3. Результаты и обсуждение

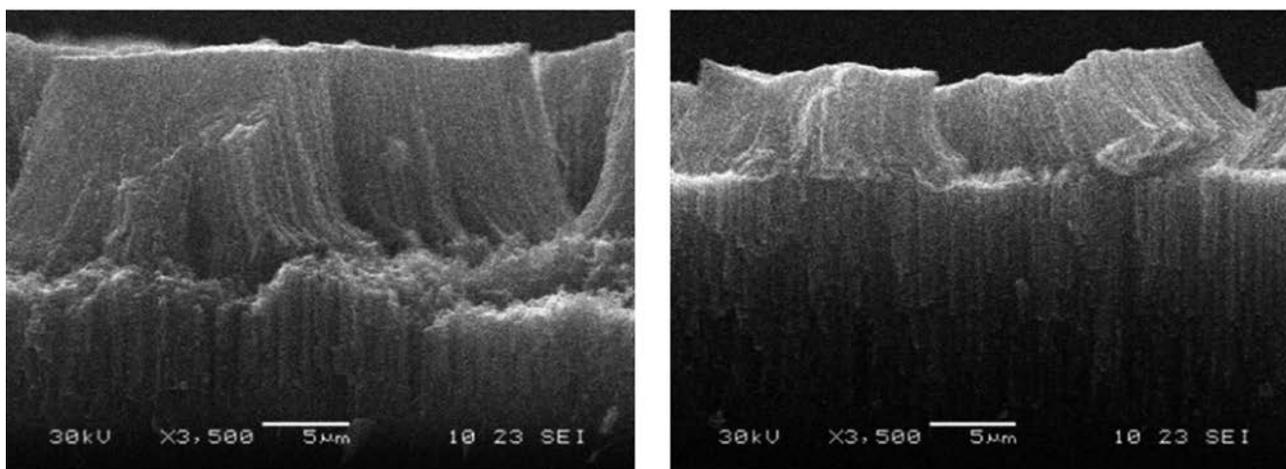
#### 3.1. Структурно-морфологические данные СЭМ

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ сколов образцов макропористого *por*-Si со средним диаметром основного вида пор около 150–200 нм, полученных в одностадийных и двухстадийных режимах ЭХТ с плотностями тока анодирования 15 мА/см<sup>2</sup> (№1) и 50 мА/см<sup>2</sup> (№2), 50/15 мА/см<sup>2</sup> (№3) и 15/50 мА/см<sup>2</sup> (№4).

Анализ данных СЭМ показывает, что при увеличении плотности тока в указанном диапазоне происходит увеличение толщины пористого слоя и размера пор, но, в отличие от мезопористого кремния [11], полученного при тех же режимах ЭХТ (рис. 2), частичного растрескивания пористого слоя не происходит, и граница между пористыми слоями менее выражена. Так, тол-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения сколов образцов макропористого кремния, полученных в режимах одно- и двухстадийного травления: а) №1,  $j_a = 15$  мА/см<sup>2</sup>; б) №2,  $j_a = 50$  мА/см<sup>2</sup>, в) №3,  $j_a = 50/15$  мА/см<sup>2</sup>; д) №4,  $j_a = 15/50$  мА/см<sup>2</sup>



**Рис. 2.** СЭМ-изображения сколов образцов мезопористого кремния, полученных в режимах двухстадийного травления: а) №208,  $j_a = 50/15$  мА/см<sup>2</sup>; б) №207,  $j_a = 15/50$  мА/см<sup>2</sup> [8]

щина пористого слоя образца №1, полученного в одностадийном режиме при плотности тока  $j = 15$  мА/см<sup>2</sup>, составила  $\sim 15$  мкм, а толщина пористого слоя для образца 2, полученного при плотности тока  $j = 50$  мА/см<sup>2</sup>, составила  $\sim 25$  мкм (рис. 1). Средний диаметр основного вида пор в образцах составил 150–200 нм.

Меньшую толщину слоя макропористого кремния по сравнению с мезопористым, а также отсутствие расслоения в поверхностном слое можно объяснить меньшей концентрацией плавиковой кислоты в растворе ЭХТ. С учетом времени травления 10 мин скорость травления пористого слоя составила  $\sim 1.5$  и  $2.5$  мкм/мин для образцов № 1 и № 2 соответственно, и возросла в полтора раза при более, чем трехкратном росте плотности тока (как и в случае мезопористого кремния). При этом средний размер вертикальных пор у мезопористого кремния составлял  $\sim 50 - 100$  нм.

Для образцов № 3 и № 4 (рис. 1с, d), полученных в двухстадийных режимах изменения плотности тока анодирования, т. е. в режиме убывания ( $j = 50/15$  мА/см<sup>2</sup>) и нарастания ( $j = 15/50$  мА/см<sup>2</sup>) плотности тока ЭХТ, толщина пористого слоя образцов составила  $\sim 15$  и  $\sim 18$  мкм соответственно. Анализ изображений сколов образцов позволяет сделать вывод, что глубина залегания границы между слоями структуры, как и в случае мезопористого кремния, определяется первичным режимом ЭХТ [11].

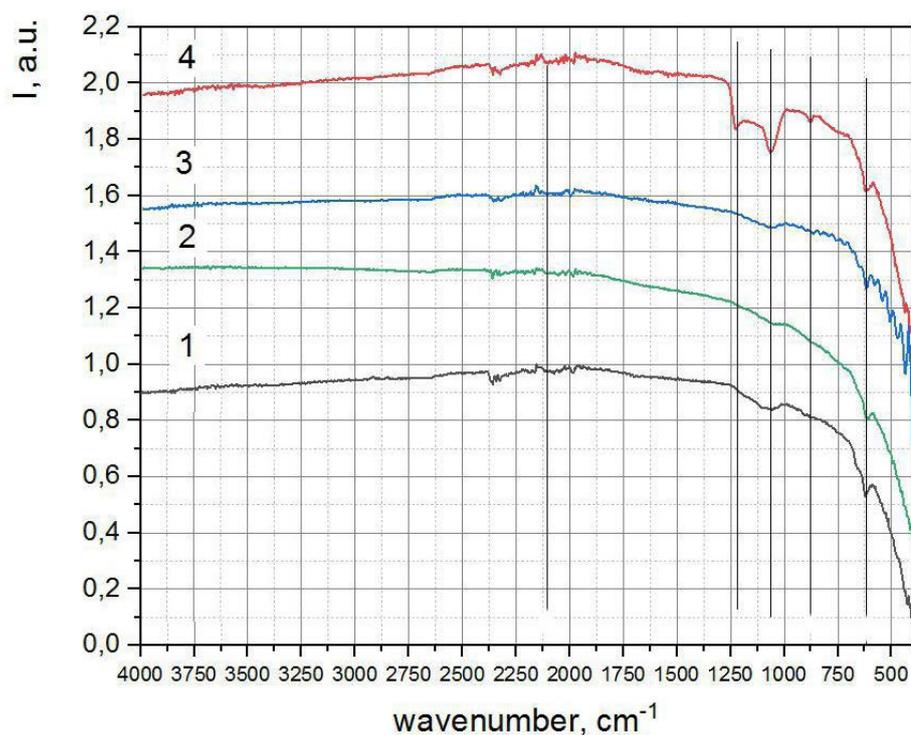
### 3.2. ИК-спектры макропористого и мезопористого кремния

Для получения информации о составе химических связей в пористых слоях все образцы ма-

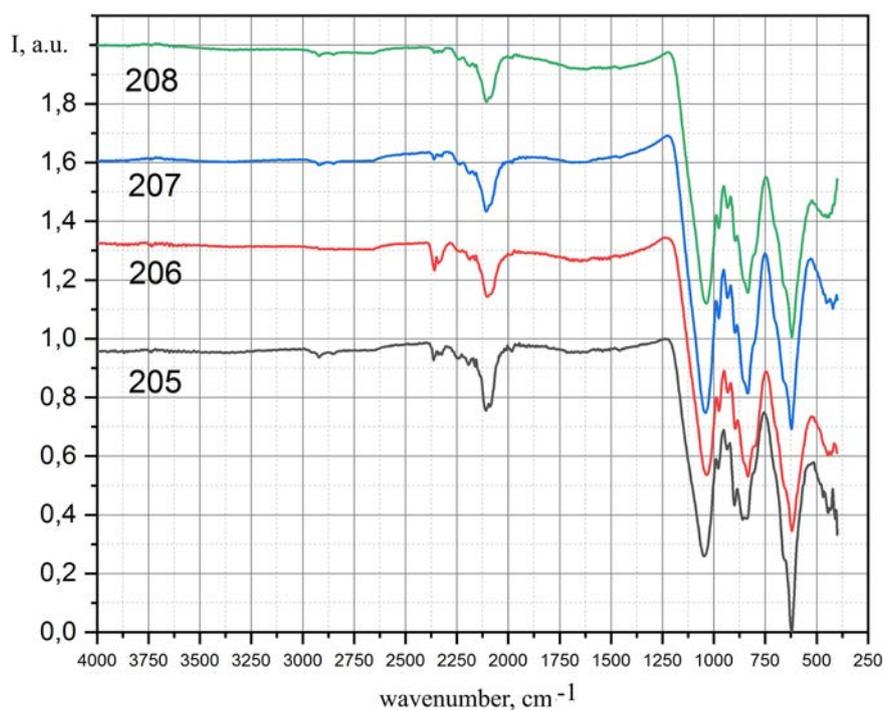
кро- и мезопористого кремния были исследованы методом ИК-спектроскопии.

На рис. 3 представлены ИК-спектры НПВО, демонстрирующие влияние увеличения плотности тока ЭХТ и изменения последовательности величин токов при двухстадийном ЭХТ на состав химических связей образцов макропористого кремния. На этих ИК-спектрах наблюдается мода одинаковой интенсивности, соответствующая колебаниям связей Si–Si ( $616$  см<sup>-1</sup>), и полоса  $1000$ – $1200$  см<sup>-1</sup>, соответствующая связям Si–O–Si. Полоса Si–O–Si наиболее четко и интенсивно проявляется в образце № 4, полученном в двухстадийном режиме ЭХТ,  $j_a = 15/50$  мА/см<sup>2</sup>. Кроме того, на ИК-спектрах появляются малоинтенсивные особенности в областях  $\sim 900$  см<sup>-1</sup>, и  $2060$ – $2120$  см<sup>-1</sup>, характерные для различных конфигураций связей Si–H<sub>x</sub> и O<sub>x</sub>–SiH<sub>y</sub>. Приведенные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными ранее для различных однослойных структур пористого кремния [9].

На рис. 4 приведены ИК-спектры НПВО образцов мезопористого кремния, полученные в режимах одно- и двухстадийного травления с разной последовательностью изменения величин токов ЭХТ. С первого взгляда на эти спектры бросается в глаза их значительно большая интенсивность и ярко выраженная структурированность всех мод, едва наметившихся на ИК-спектрах образцов макропористого кремния, приведенных на рис. 3. При этом самыми интенсивными и четко структурированными в спектрах мезопористого кремния являются моды в области  $400$ – $1200$  см<sup>-1</sup>, характерные для данного материала [9], соответствующие колебаниям связей Si–Si ( $616$  см<sup>-1</sup>), Si–H<sub>x</sub> ( $664, 906, 2100$ –



**Рис. 3.** ИК–спектры образцов макропористого кремния, полученных в режимах одно- и двухстадийного травления: а) № 1,  $j_a = 15 \text{ мА/см}^2$ ; б) № 2,  $j_a = 50 \text{ мА/см}^2$ ; в) № 3,  $j_a = 50/15 \text{ мА/см}^2$ ; д) № 4,  $j_a = 15/50 \text{ мА/см}^2$



**Рис. 4.** ИК–спектры образцов мезопористого кремния, полученных в режимах одно- и двухстадийного травления: № 205,  $j_a = 15 \text{ мА/см}^2$ ; № 206,  $j_a = 50 \text{ мА/см}^2$ ; № 207,  $j_a = 15/50 \text{ мА/см}^2$ ; № 208,  $j_a = 50/15 \text{ мА/см}^2$

2250  $\text{cm}^{-1}$ ), Si–O–Si (490, 1060–1170  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{O}_2$ –Si–OH ( $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{O}_x$ –SiH (880  $\text{cm}^{-1}$ ).

Кроме того, на спектрах образцов присутствуют заметные полосы в области 2060–2120  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для различных конфигураций связей Si–H<sub>x</sub> и O<sub>x</sub>–SiH<sub>y</sub> и адсорбированному CO<sub>2</sub> (2360  $\text{cm}^{-1}$ ). Наличие этих связей говорит о значительно большей сорбционной способности мезопористого кремния с большей удельной поверхностью более мелких пор, по сравнению с макропористым кремнием.

Сравнивая спектры мезопористых образцов, полученных в одностадийных режимах (№ 205 и № 206), следует отметить, что с увеличением плотности тока ЭХТ растет относительная интенсивность полос поглощения в областях 750–900  $\text{cm}^{-1}$  (Si–H<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>–Si–OH, O<sub>x</sub>–SiH<sub>y</sub> связи) и полосы 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей связям Si–O–Si. В совокупности с данными СЭМ это свидетельствует об увеличении удельной площади поверхности пористого слоя  $S_{\text{уд}}$  для образцов, полученных с более высокой плотностью тока ЭХТ. При этом увеличение  $S_{\text{уд}}$  способствует более активному взаимодействию материала с окружающей средой, что приводит к более сильному окислению пористого слоя и адсорбции на нем водородных и гидроксильных групп [8, 9].

Аналогичная картина наблюдается при изменении последовательности изменения величин плотности тока в процессе ЭХТ. На ИК-спектре образца № 207, полученного в двухста-

дийном режиме  $j_a = 15/50 \text{ mA/cm}^2$ , наблюдаются более интенсивные по сравнению со спектром «одностадийного» образца № 205 (полученного в режиме с минимальной плотностью тока,  $j_a = 15 \text{ mA/cm}^2$ ) полосы поглощения 750–900  $\text{cm}^{-1}$  и 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие Si–O–Si, Si–H<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>–Si–OH, O<sub>x</sub>–SiH<sub>y</sub> связям. Эти же моды менее интенсивны по сравнению со спектром образца, полученного с максимальной плотностью тока ЭХТ (№ 208,  $j_a = 50/15 \text{ mA/cm}^2$ ) в двухстадийном режиме

Таким образом, сравнительный анализ относительной интенсивности и тонкой структуры колебательных мод ИК-спектров свидетельствует о значительно более развитой удельной поверхности пор и большей сорбционной способности мезопористого кремния, по сравнению с макропористым кремнием.

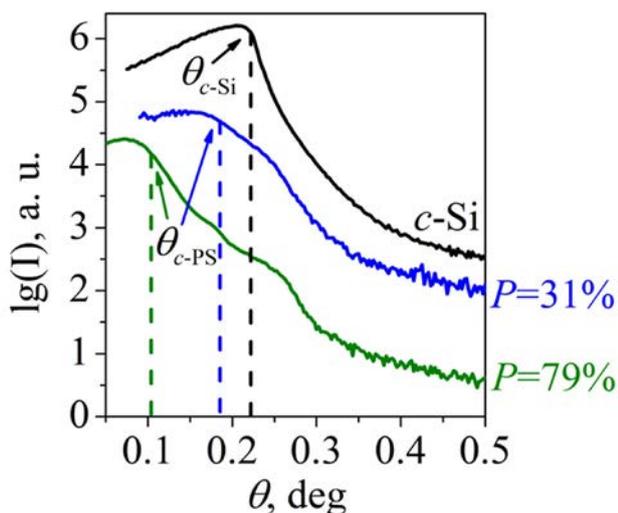
### 3.3. Рентгеновская рефлектометрия

На рис. 5 представлены рентгеновские рефлектограммы XRR образцов мезо- и макропористого кремния (№ 206 и № 2), полученных в одностадийных режимах, и кремниевой подложки монокристаллического кремния Si(100), на которой формировались пористые слои. Результаты показывают, что после прохождения критического угла  $\theta_c$  полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновского излучения, при котором интенсивность отраженного рентгеновского излучения падает наполовину, интенсивность кривых XRR начинает заметно снижаться. При этом значения критических углов ПВО для трех исследованных образцов заметно различаются. Критический угол ПВО для монокристаллической пластины кремния *c*-Si равен  $\theta_{c\text{-Si}} = 0.223^\circ$ , что хорошо согласуется с теоретическими расчетами ( $0.226^\circ$ ). В тоже время значения критических углов для макро- и мезопористого кремния существенно меньше:  $\theta_{c\text{-PS}} = 0.186^\circ$  и  $\theta_{c\text{-P.S}} = 0.105^\circ$  соответственно.

Пористость (*P*) поверхностного слоя образцов можно оценить из соотношения (1), приведенного в работе [12]:

$$P(\%) = \left[ 1 - (\theta_{c\text{-PS}} / \theta_{c\text{-Si}})^2 \right] \times 100, \quad (1)$$

где  $\theta_{c\text{-Si}}$  – критический угол ПВО монокристаллического кремния *c*-Si,  $\theta_{c\text{-PS}}$  – критический угол ПВО пористого слоя образцов макро- или мезопористого кремния. В соответствии с соотношением (1), величина пористости мезопористого кремния  $P = 79\%$  в 2.5 раза превышает соответствующую величину макропористого кремния  $P = 31\%$ .



**Рис. 5.** XRR профили образцов макро- (синяя кривая) и мезопористого кремния (зеленая кривая) и монокристаллической кремниевой подложки *c*-Si. Пунктирными линиями обозначены положения критических углов ПВО

Измерения фотолюминесценции образцов пористого кремния по методике, описанной в работе [13], показали отсутствие ФЛ у образца макропористого кремния с пористостью 31 % (образец № 2) и наличие характерной ФЛ для образца № 206 мезопористого кремния с пористостью  $P = 79$  %. Это соответствует известным литературным данным, согласно которым пористый кремний начинает люминесцировать при показателе пористости  $P$  выше 50 % [13, 14].

#### 4. Заключение

В работе представлены результаты, связанные с развитием методик двухстадийного формирования многослойных структур пористого кремния различной пористости и различным размером пор.

С использованием метода сканирующей электронной микроскопии показано, что при двухстадийном росте пористых слоев кремния глубина залегания границы между слоями структуры определяется первичным режимом электрохимического травления, а общая толщина слоя растет с увеличением удельной плотности тока ЭХТ.

Средний диаметр основного вида пор в образцах макропористого кремния составляет 150–200 нм, тогда как средний диаметр вертикальных пор у мезопористого кремния в два-три раза меньше и составлял ~ 50–100 нм.

Сравнительный анализ относительной интенсивности и тонкой структуры колебательных мод ИК-спектров показывает, что многослойные образцы макропористого кремния менее окислены по сравнению с образцами мезопористого кремния, и поверхность пор содержит меньшее количество связей типа Si–ОН и Si–Н.

Определенная методом рентгеновской рефлектометрии величина пористости поверхностного слоя мезопористого кремния  $P = 79$  % в 2.5 раза превышает соответствующую величину макропористого кремния  $P = 31$  %, что находится в соответствии со значительно более развитой удельной поверхностью пор и большей сорбционной способностью мезопористого кремния по сравнению с макропористым кремнием.

#### 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. Pacholski C. Photonic crystal sensors based on porous silicon. *Sensors*. 2013;13(4): 4694–4713. <https://doi.org/10.3390/s130404694>
2. Harraz F. A. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;202: 897–912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>
3. Qian M., Bao X. Q., Wang L. W., Lu X., Shao J., Chen X. S. Structural tailoring of multilayer porous silicon for photonic crystal application. *Journal of Crystal Growth*. 2006;292(2): 347–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.033>
4. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. *Письма в журнал технической физики*. 2011;37(17): 1–8. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/14289>
5. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. Canham L. *Handbook of porous silicon*. Switzerland: Springer International Publishing; 2014. 733 p.
7. Зимин С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами. *Соровский образовательный журнал*. 2004;8(1): 101–107. Режим доступа: [http://window.edu.ru/resource/217/21217/files/0401\\_101.pdf](http://window.edu.ru/resource/217/21217/files/0401_101.pdf)
8. Середин П. В., Леньшин А. С., Голощапов Д. Л., Лукин А. Н., Арсентьев И. Н., Бондарев А. Д., Тарасов И. С. Исследование наноразмерных пленок  $Al_2O_3$ , полученных на пористом кремнии методом ионно-плазменного распыления. *ФТП*. 2015;49(7): 936–941. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/41967>
9. Seredin P. V., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Leiste H., Rinke M. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111). *Applied Surface Science*. 2019;476: 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>
10. Seredin P. V., Leiste H., Lenshin A. S., Mizerov A. M. Effect of the transition porous silicon layer on the properties of hybrid GaN/SiC/por-Si/Si(111) heterostructures. *Applied Surface Science*. 2020;508(145267): 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145267>
11. Леньшин А. С., Барков К. А., Скопинцева Н. Г., Агапов Б. Л., Домашевская Э. П. Влияние режимов электрохимического травления при одностадийном и двухстадийном формировании

пористого кремния на степень окисления его поверхностных слоев в естественных условиях. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 534–543. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2364>

12. Buttard D., Dolino G., Bellet D., Baumbach T., Rieutord F. X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers. *Solid State Communications*. 1998;109(1): 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00531-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00531-6)

13. Lenshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;30: 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.040>

14. Ксенофонтова О. И., Васин А. В., Егоров В. В., Бобыль А. В., Солдатенков Ф. Ю., Теруков Е. И., Улин В. П., Улин Н. В., Киселев О. И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине. *ЖТФ*. 2014;84(1): 67–78. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/27127>

### Информация об авторах

*Леньшин Александр Сергеевич*, к. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [lenshinas@phys.vsu.ru](mailto:lenshinas@phys.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>.

*Лукин Анатолий Николаевич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воро-

неж, Российская Федерация; e-mail: [skr\\_49@mail.ru](mailto:skr_49@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>.

*Пешков Ярослав Анатольевич*, аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [Tangar77@mail.ru](mailto:Tangar77@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0939-0466>.

*Канькин Сергей Владимирович*, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [svkannykin@gmail.com](mailto:svkannykin@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>.

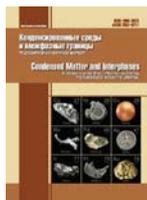
*Агапов Борис Львович*, к. т. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [b.agapov2010@yandex.ru](mailto:b.agapov2010@yandex.ru).

*Середин Павел Владимирович*, д. ф.-м. н., зав. каф. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [paul@phys.ru](mailto:paul@phys.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 05.02.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

УДК 535.331, 546.55/.59

**Люминесцентные свойства коллоидных смесей квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с наночастицами золота**

**О. В. Овчинников<sup>✉</sup>, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, В. Н. Дерепко, Т. А. Чевычелова, Л. Ю. Леонова, А. С. Перепелица, Т. С. Кондратенко**

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

**Аннотация**

Исследование посвящено установлению спектрально-люминесцентных проявлений эффектов взаимодействия в смесях коллоидных квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, с наночастицами Au и Au/SiO<sub>2</sub>. Исследуемые образцы квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , наночастиц Au и Au/SiO<sub>2</sub> и их смесей получены методами коллоидного синтеза и охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В качестве основных методов исследования в работе использованы абсорбционная, люминесцентная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия. Измерения проводились при температурах 77 и 300 К. Выполнено сравнение спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  свободных и находящихся во взаимодействии с наночастицами Au и Au/SiO<sub>2</sub>. Установлена возможность управления люминесцентными свойствами квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в условиях изменения плазмон-экситонной связи, достигаемой при формировании диэлектрической SiO<sub>2</sub> оболочки на поверхности наночастиц Au, а также при внесении полимера в коллоидную смесь.

**Ключевые слова:** квантовые точки  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , наночастицы золота, core/shell, диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>), спектр экстинкции света, плазмон-экситонное взаимодействие

**Благодарности:** исследование выполнено в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

**Для цитирования:** Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Дерепко В. Н., Чевычелова Т. А., Леонова Л. Ю., Перепелица А. С., Кондратенко Т. С. Люминесцентные свойства коллоидных смесей квантовых точек  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с наночастицами золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

**For citation:** Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Derepko V. N., Chevychelova T. A., Leonova L. Yu., Perepelitsa A. S., Kondratenko T. S. Luminescent properties of colloidal mixtures of  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  quantum dots with gold nanoparticles. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

✉ Овчинников Олег Владимирович, e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru)

© Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Дерепко В. Н., Чевычелова Т. А., Леонова Л. Ю., Перепелица А. С., Кондратенко Т. С., 2021



## 1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется созданию гибридных наноструктур с «плазмон-экситонным» взаимодействием, построенных на основе металлических (плазмонных) наночастиц (НЧ), полупроводниковых квантовых точек (КТ) и/или молекул красителей [1–10]. Для таких гибридных систем спектры люминесценции КТ и красителей существенным образом зависят от присутствия металлических наночастиц (нанорезонаторов), поддерживающих моды, частота которых близка к частоте максимума люминесценции. Существенное значение для формирования результирующей спектральной картины также играет взаимное пространственное расположение компонентов смеси. Вариация этих параметров обеспечивает настройку режимов связи экситона и плазмона (слабая, промежуточная и сильная), что открывает возможность к управлению параметрами спектрально-люминесцентных свойств излучателя [10–12].

В литературе имеются исследования, направленные на выявление условий формирования плазмон-экситонных наноструктур, обеспечивающих резонансные эффекты в режиме слабого (эффект Перселла), промежуточного (эффект Фано) и сильного (расщепление Раби) плазмон-экситонного взаимодействия [1, 2, 6–13]. При этом обнаружены плазмон-индуцированное усиление/гашение флуоресценции [9], плазмон-усиленная Ферстеровская передача энергии [9], индуцированное экситон-плазмон-фотонное превращение [8]. Однако имеющиеся результаты исследований плазмон-экситонного взаимодействия не позволяют найти решение фундаментальной проблемы прогнозирования конечных люминесцентных свойств гибридных наноструктур.

Важно, что пока не развит единый подход к созданию гибридных наноструктур, обеспечивающий настройку режимов связи экситона и плазмона от слабой к промежуточной и сильной. Экспериментальные данные, полученные разными научными коллективами, противоречивы и варьируются в основном от флуоресцентного усиления до гашения, при этом отсутствуют важнейшие параметры и физически важные экспериментальные характеристики для объяснения процессов плазмон-экситонного взаимодействия. Отсутствие подробных экспериментальных данных и их слабая корреляция с результатами теоретических расчетов обусловлены сложной природой плазмон-экситонных взаимодейст-

вий. Также нераскрыта проблема формирования центров тушения люминесценции КТ при их взаимодействии с плазмонными НЧ и их роль в формировании конечных «гибридных» люминесцентных свойств плазмон-экситонных наноструктур. Таким образом, разработка приемов управления люминесцентными свойствами в гибридных наноструктурах, построенных на основе плазмонных НЧ и КТ и/или молекул красителей, представляется актуальной проблемой.

В данной работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие возможность управления люминесцентными свойствами КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в ближнем поле сферических НЧ золота (Au). При этом специально были созданы условия для изменения плазмон-экситонной связи за счет формирования core/shell НЧ типа Au/SiO<sub>2</sub>, а также дополнительного разделения компонентов смеси за счет внесения полимера, позволяющего изменять их взаимное расстояние.

## 2. Экспериментальная часть

Коллоидные КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , пассивированные молекулами 2-меркаптопропионовой кислоты (2-МПА), синтезировали в рамках водной методики синтеза [16, 17]. Данный подход заключается в смешивании водных растворов прекурсоров  $CdBr_2$  (224 мг, 50 мл) и  $Zn(ClO_4)_2$  (242 мг, 10 мл) с последующим внесением в реакционную смесь 2-МПА (230 мкл) и доведением уровня pH до 7 при помощи 1 М раствора NaOH. Далее в коллоидный раствор вносили водный раствор  $Na_2S$  (30 мг, 10 мл).

Синтез сферических НЧ Au осуществляли в рамках метода Туркевича [14]. К кипящему 0.01 % водному раствору  $HAuCl_4$  (200 мл) добавляли 1.4 мл 1 % раствора  $Na_3C_6H_5O_7$ . Полученную смесь кипятили в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Формирование оболочки SiO<sub>2</sub> на поверхности НЧ Au (core/shell НЧ Au/SiO<sub>2</sub>) осуществляли путем функционализации поверхности НЧ Au монослоем (3-меркаптопропил) триметоксисилан (3-МРТМС) с последующим формированием плотных слоев SiO<sub>2</sub> метасиликатом натрия ( $Na_2O(SiO_2)_x$ ). Для этого 0.4 мл гидролизованного 0.035 % раствора 3-МРТМС смешивали с 30 мл раствора коллоидных НЧ Au. Далее в реакционную смесь добавляли водный раствор  $Na_2SiO_3$  (96 мг, 10 мл). Колбу с реакционной смесью помещали на водяную баню при температуре 60 °С и непрерывном перемешивании в течение 6 ч.

Формирование гибридных структур осуществляли путем смешивания коллоидных растворов  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  с  $\text{HЧ Au}$ ,  $\text{HЧ Au}$  в присутствии 4 % раствора полимера поли-(диаллилдиметиламмония хлорида) (PolyDADMAC) и core/shell  $\text{HЧ Au SiO}_2$  в примерном молярном соотношении  $[\nu(\text{KT})]:[\nu(\text{HЧ})] \sim 10^4$  м.д.

Размер и морфологию  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ ,  $\text{HЧ Au}$  и  $\text{HЧ Au/SiO}_2$  устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры люминесценции и кинетику затухания люминесценции  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  исследовали с помощью USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp-260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для возбуждения люминесценции использовали диодный модуль HPL-N77GV1BT-V1 с излучением на длине волны 380 нм.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Структурные данные

Анализ ПЭМ изображений показал, что используемый подход к синтезу  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  обеспечивает формирование отдельных нанокристаллов средним размером  $4.0 \pm 0.5$  нм (рис. 1а). Имеющаяся дисперсия по размерам в ансамблях  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S} \sim 35$  % обусловлена избранным подходом коллоидного синтеза в водном растворе.

На рис. 1б, в представлены ПЭМ изображения  $\text{HЧ Au}$  и core/shell  $\text{HЧ Au/SiO}_2$ . Показано, что в рамках метода Туркевича формируются  $\text{HЧ Au}$  сферической формы. Средний диаметр сферических  $\text{HЧ Au}$  в ансамбле составляет  $20 \pm 3$  нм

с распределением по размерам в пределах 30 % (рис. 1б). Анализ ПЭМ изображений core/shell  $\text{HЧ Au/SiO}_2$  (рис. 1) показал формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности  $\text{HЧ Au}$  толщиной  $10 \pm 3$  нм, при этом коагуляция core/shell  $\text{HЧ Au/SiO}_2$  практически отсутствует.

#### 3.2. Спектрально-люминесцентные свойства смесей коллоидных $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ и наночастиц $\text{Au}$ , $\text{Au/SiO}_2$

Характерная особенность для экситонного перехода [18] в оптическом поглощении  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  расположена в области 370 нм (рис. 2 а, кривая 1). Максимум спектра экстинкции света  $\text{HЧ Au}$  находится в области 525 нм (рис. 2 а, кривая 2). Внесение 4 % раствора полимера PolyDADMAC в раствор  $\text{HЧ Au}$  не оказывает влияние на положение максимума экстинкции света в области 525 нм. Формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  толщиной 10 нм на поверхности  $\text{HЧ Au}$  приводит к длинноволновому спектральному сдвигу максимума спектра экстинкции света  $\text{HЧ Au}$  от 525 к 538 нм за счет изменения общей диэлектрической проницаемости системы core/shell (рис. 2 а, кривая 3).

Для смесей  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  с  $\text{HЧ Au}$  результирующий спектр экстинкции света не является простой суммой спектров компонентов смесей. Смещение максимумов полос ослабления компонентов смеси, увеличение оптической плотности по всему спектру экстинкции указывает на проявление сильного плазмон-экситонного взаимодействия между компонентами смеси (рис. 2а, кривая 4). В случае смесей  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  с  $\text{HЧ Au}$  в присутствии полимера PolyDADMAC, а также с core/shell  $\text{HЧ Au/SiO}_2$ , в результирующих спектрах экстинкции зафиксировано увеличение оптической плотности в области экситонного перехода  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  (рис. 2а, кривые 5, 6), обусловленное не только вкладом в общий

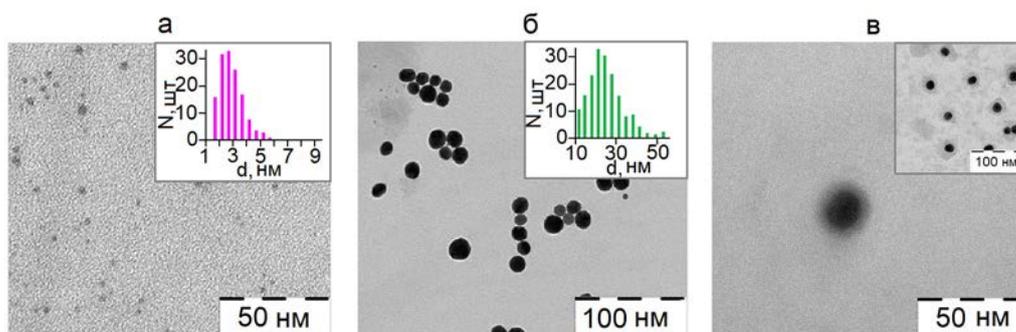
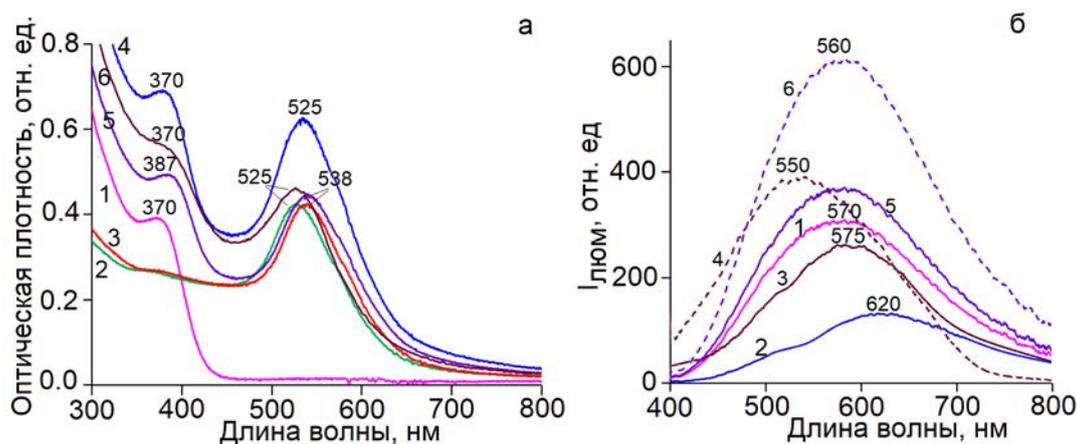


Рис. 1. ПЭМ изображения и гистограмма распределения по размерам  $\text{KT Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  - (а);  $\text{HЧ Au}$  - (б); core/shell  $\text{HЧ Au/SiO}_2$  с толщиной оболочки 10 нм - (в)



**Рис. 2.** (а) Спектры оптического поглощения КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (1), спектры экстинкции НЧ Au, НЧ Au (PolyDADMAC) (2), НЧ core/shell НЧ Au/SiO<sub>2</sub> (3), спектры экстинкции смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au (4), КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au (PolyDADMAC) (5), КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ core/shell НЧ Au/SiO<sub>2</sub> (6). (б) Спектры люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (1), смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au при  $T = 300$  К и  $T = 77$  К (2), КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au (PolyDADMAC) при  $T = 300$  К (3) и при  $T = 77$  К (4), КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ core/shell НЧ Au/SiO<sub>2</sub> при  $T = 300$  К (5) и при  $T = 77$  К

спектральный контур экстинкции света от НЧ Au, но и слабым взаимодействием между компонентами смеси.

Управление размером и морфологией компонентов смеси в рамках используемых методов синтеза обеспечило значительное перекрытие пика экстинкции света НЧ Au (525 нм) и core/shell НЧ Au/SiO<sub>2</sub> (538 нм) со спектром люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  (570 нм), что является важным условием проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах излучателя.

Для смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с НЧ Au продемонстрировано тушение люминесценции с трансформацией спектрального контура полосы свечения КТ, выраженной провалом в области 525 нм (рис. 2б, кривая 2). При этом время жизни люминесценции уменьшается от 21 нс до 4 нс. Понижение температуры исследуемых образцов до 77 К качественно не изменяет люминесцентных свойств смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au. Такое поведение люминесцентных свойств свидетельствует о сложной картине плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях ввиду одновременного проявления нескольких эффектов, например, таких как эффект Фано [1, 5, 10], безызлучательная рекомбинация [15, 19], вызванная изменением ближайшего окружения КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ . Увеличение расстояния между КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au с помощью полимера PolyDADMAC приводит к менее значительному тушению интенсивности люминесценции

КТ, также сопровождающимся трансформацией спектрального контура (рис. 2б, кривая 3). При этом время жизни люминесценции не изменяется. Понижение температуры до 77 К способствует гипсохромному смещению полосы люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в область 550 нм и разгоранию ее интенсивности в 1.5 раза (рис. 2б, кривая 4), сопровождающемуся увеличением времени жизни люминесценции от 23 до 25 нс. Контроль расстояния между компонентами смеси при помощи оболочки SiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм на поверхности НЧ Au приводит к незначительному разгоранию люминесцентных свойств КТ при температуре 300 К (рис. 2б, кривая 5). При температуре 77 К интенсивность люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  разгорается в 8 раз при этом время жизни люминесценции замедляется от 23 до 40 нс (рис. 2б, кривая 6). Такое поведение люминесцентных свойств может являться проявлением эффекта Перселла, усложненного влиянием эффектов экситон-фононного взаимодействия, концентрационного тушения и вероятного обмена электронными возбуждениями, всегда происходящими в гибридных системах, в том числе с участием состояний SiO<sub>2</sub> оболочки [1, 4, 11, 12, 20, 21].

Таким образом, взаимное пространственное распределение плазмонных НЧ Au и КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в условиях значительного спектрального резонанса обеспечивает управление люминесцентными свойствами КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , вероятно, за счет переключения режимов плаз-

мон-экситонной связи. Проявление резонансных эффектов в чистом виде осложнено множеством мешающих факторов, таких как электрон-фононное взаимодействие, резонансный безызлучательный перенос энергии между компонентами смеси.

### 3. Выводы

В данной работе продемонстрированы новые экспериментальные эффекты проявления взаимодействия между КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и НЧ Au, обусловленные изменением плазмон-экситонной связи между компонентами смеси за счет формирования оболочек  $SiO_2$  толщиной 10 нм на поверхности НЧ Au, а также дополнительного внесения полимера в коллоидную смесь. Показано, что формирование смесей КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с плазмонными НЧ Au сопровождается тушением интенсивности и трансформацией спектрального контура люминесценции КТ с одновременным уменьшением времени жизни люминесценции. Увеличение расстояния между компонентами смеси путем внесения полимера PolyDADMAC и формирования оболочки  $SiO_2$  толщиной 10 нм на поверхности НЧ Au блокирует процесс тушения люминесценции при температуре 300 К и обеспечивает разгорание интенсивности люминесценции при температуре 77 К с одновременным увеличением времени жизни люминесценции. Полученные данные, демонстрируют возможность управления люминесцентными свойствами КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  в условиях переключения режимов плазмон-экситонного взаимодействия между компонентами смесей, а также однозначно свидетельствуют о сложной картине проявления экситон-плазмонного взаимодействия в исследуемых смесях, ввиду одновременного проявления нескольких эффектов, таких как эффект Перселла, Фано, безызлучательный перенос энергии от КТ к плазмонной частице, расстройка резонанса.

### 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. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloidally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>

2. Левашов С. И., Краснок А. Е., Белов П. А., Мирошниченко А. Е. Гибридная нанофотоника. *УФН*. 2018;188(11): 1137–1154. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.12.038275>

3. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019;12(7): 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

4. Kim K.-S., Kim J.-H., Kim H., Laquai F., Arifin E., Lee J.-K., Yoo S., Sohn B.-H. Switching Off FRET in the hybrid assemblies of diblock copolymer micelles, quantum dots, and dyes by plasmonic nanoparticles. *ACS Nano*. 2012;6(6): 5051–5059. <https://doi.org/10.1021/nn301893e>

5. Андреева О. В., Сидоров А. И., Стаселько Д. И., Хрущева Т. А. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле. *Физика твердого тела*. 2012;54(6): 1215–1219. Режим доступа: [journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/638](http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/638)

6. Chen G. Y., Chen Y. N., Chuu D. S. Spontaneous emission of quantum dot excitons into surface plasmons in a nanowire. *Optics Letters*. 2008;33(19): 2212–2214. <https://doi.org/10.1364/OL.33.002212>

7. Akimov A. V., Mukherjee A., Yu C. L., Chang D. E., Zibrov A. S., Hemmer P. R., Park H., Lukin M. D. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*. 2007;450(7168): 402–406. <https://doi.org/10.1038/nature06230>

8. Fedutik Y., Temnov V. V., Schöps O., Woggon U., Artemyev M. V. Exciton-plasmon-photon conversion in plasmonic nanostructures. *Physical Review Letters*. 2007;99(13): 136802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.136802>

9. Govorov A. O., Lee J., Kotov N. A. Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles. *Physical Review B*. 2007;76: 125308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125308>

10. Zhang W., Govorov A. O., Bryant G. W. Semiconductor-metal nanoparticle molecules: hybrid excitons and the nonlinear fano effect. *Physical Review Letters*. 2006;97: 146804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.146804>

11. Leng H., Szychowski B., Daniel M.-Ch., Pelton M. Strong coupling and induced transparency at room temperature with single quantum dots and gap plasmons. *Nature Communications*. 2018;9: 4012. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06450-4>

12. Cao En, Lin W., Sun M., Liang W., Song Yu. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle

to applications. *Nanophotonics*. 2018;7(1): 145–167. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>

13. Pompa P. P., Martiradonna L., Torre A. D., Sala F. D., Manna L., Vittorio M. De, Calabi F., Cingolani R., Rinaldi R. Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control. *Nature Nanotechnology*. 2006;1: 126–130. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.93>

14. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussion Faraday Society*. 1951;11: 55–75. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>

15. Krivenkov V., Dyagileva D., Samokhvalov P., Nabiev I., Rakovich Yu. Effect of spectral overlap and separation distance on exciton and biexciton quantum yields and radiative and nonradiative recombination rates in quantum dots near plasmon nanoparticles. *Annalen der Physik*. 2020;532(8): 2000236. <https://doi.org/10.1002/andp.202000236>

16. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Хазаль Н. А. Р., Звягин А. И. Управление размерным эффектом в спектральных свойствах коллоидных квантовых точек  $Zn_xCd_{1-x}S$ . *Неорганические материалы*. 2018;54(5): 431–439. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18050019>

17. Кондратенко Т. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Шабуня-Клячковская Е. В., Мацукович А. С., Звягин А. И., Винокур Я. А. Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(9): 1015–1022. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.09.46149.8728>

18. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И., Шатских Т. С., Латышев А. Н., Mien Ph. Thi Hai, Хохлов В. Ю. Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого. *Оптика и спектроскопия*. 2013;115(3): 389–397. <https://doi.org/10.7868/S0030403413090195>

19. Smirnov M. S., Buganov O. V., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Tikhomirov S. A., Ovchinnikov O. V., Vitukhnovsky A. G., Perepelitsa A. S., Matsukovich A. S., Katsaba A. V. Dynamics of electronic excitations decay in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2016;84: 511–518. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.004>

20. Кондратенко Т. С., Гревцева И. Г., Звягин А. И., Овчинников О. В., Смирнов М. С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойст-

ва гибридных ассоциатов квантовых точек  $Ag_2S$  с молекулами тиазиновых красителей. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5): 640–647. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.05.45945.310-17>

21. Иевлев В. М., Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Ключев В. Г., Холкина А. М., Утехин А. Н., Евлев А. Б. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах. *Доклады академии наук*. 2006;409(6): 756–758. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_9282299\\_79067971.PDF](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_9282299_79067971.PDF)

### Информация об авторах

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>.

Смирнов Михаил Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>.

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: grevtseva\_ig@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>.

Дерепко Виолетта Николаевна, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: viol.physics@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9096-5388>.

Чевычелова Тамара Андреевна, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: t.chevychelova@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

Леонова Лиана Юрьевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: liana.leonova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4171-4176>.

Перепелица Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федера-

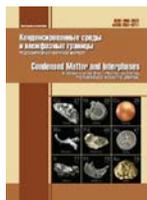
ция; e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Кондратенко Тамара Сергеевна*, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tamara-

shatskikh@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4936-0130>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 25.12.2020; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.5:54-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

## Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II)

С. В. Рябцев<sup>1</sup>✉, Д. А. А. Гхариб<sup>1</sup>, А. А. Синельников<sup>1</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>, Л. А. Обвинцева<sup>2</sup>,  
А. В. Шапошник<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина,  
ул. Малая Калужская, 1, Москва 119071, Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный аграрный университет,  
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

### Аннотация

Для анализа содержания озона в воздухе были изготовлены тонкопленочные полупроводниковые сенсоры на основе оксида палладия. Пленки оксида палладия получены методом термического окисления в воздухе слоев металла толщиной ~ 20–30 нм при различных температурах. Оксидные пленки исследованы методами электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов. Изучены их оптические, электрофизические свойства и газовая чувствительность к озону. Установлена оптимальная температура окислительного отжига пленок, которая обеспечивает их однородный фазовый состав, с одной стороны, и отсутствие электрических шумов при детектировании газов, с другой стороны. Предложен и обоснован механизм появления электрических шумов в ультратонких пленках, который связан с их фрагментированием в процессе окислительного отжига. Показана высокая чувствительность таких пленок к примесям озона в воздухе.

**Ключевые слова:** оксид палладия, ультратонкие пленки, электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов, фазовый состав, электрические шумы, газосенсорные свойства, озон

**Благодарности:** исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00901). ПЭМ исследования проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

**Для цитирования:** Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

**For citation:** Ryabtsev S. V., Ghareeb D. A. A., Sinelnikov A. A., Turishchev S. Yu., Obvintseva L. A., Shaposhnik A. V. Ozone detection by means of semiconductor gas sensors based on palladium (II) oxide. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

✉ Рябцев Станислав Викторович, e-mail: [ryabtsev@phys.vsu.ru](mailto:ryabtsev@phys.vsu.ru)

© Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Технологии с использованием озона в настоящее время широко применяются для обеззараживания воды в водопроводах, бассейнах, аквапарках, очистки стоков, отбеливания бумаги и т. д. Для этих целей озон получают с помощью специальных генераторов непосредственно на местах его использования и в достаточно больших количествах. Однако озон является очень токсичным газом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны – 0.1 мг/м<sup>3</sup> или ~50 ppb (1ppb – 10<sup>-7</sup> об. %). Для сравнения, ПДК таких токсичных газов, как Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> лежит в диапазоне 300–3·10<sup>4</sup> ppb. Поэтому для обеспечения техники безопасности на станциях получения озона необходимо проводить непрерывный и многоточечный контроль его содержания в окружающем воздухе. В настоящее время существуют приборы для решения этой задачи, в которых используется оптический принцип детектирования озона. Эти приборы имеют ряд недостатков: высокую стоимость и энергопотребление, а также они сложны в обслуживании. Кроме того, они обеспечивают анализ озона только в одной точке, там, где расположен оптический датчик. Альтернативой им могут служить приборы на основе полупроводниковых сенсоров резистивного типа. Основные преимущества сенсорных приборов заключаются в отсутствии расходных материалов, возможности многоточечного и непрерывного мониторинга воздуха рабочей зоны.

Технологии изготовления газочувствительного слоя, как и выбор сенсорного материала, во многом определяют чувствительность сенсора. Наиболее часто применяется золь-гель технология, которая обеспечивает получение высокоразвитой поверхности, доступной для адсорбции газов. В представленной работе рассмотрена тонкопленочная технология вакуумного напыления газочувствительных слоев, так как она хорошо сочетается с уже хорошо отработанными технологиями микроэлектроники. Это обеспечивает существенное снижение себестоимости газоаналитических приборов.

В качестве сенсорных материалов для детектирования озона в основном используют оксиды In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> как индивидуальные, так и с различными добавками. В настоящей работе был применен PdO, впервые предложенный для анализа озона в наших предыдущих публикациях [1–3].

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологии изготовления тонких газочувст-

вительных пленок PdO, обеспечивающих детектирование концентраций озона ниже уровня ПДК.

## 2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки PdO были получены путем термического напыления металлического Pd на различные подложки: стеклянные для оптических исследований, поликоровые (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для электрофизических и сенсорных исследований, подложки из монокристаллического KCl с подслоем аморфного углерода для исследований на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Фиксированные параметры напыления, такие как скорость нанесения металла на подложку (~ 1 нм/мин), давление остаточных газов в вакуумной камере (~ 10<sup>-6</sup> торр) и расстояние от испарителя до подложки позволили получить воспроизводимые по толщине пленки металлического Pd. Толщина пленок была определена при изучении скола плёнок на монокристаллической кремниевой подложке с помощью сканирующего электронного микроскопа. Для рабочих образцов она составляла ~ 20–30 нм. Эти металлические пленки были отожжены в атмосфере воздуха в течение одного часа при различных температурах 240, 400 и 600 °С. Далее была проведена характеристика полученных пленок.

Оптические исследования проведены на волоконно-оптическом спектрометре Ocean Optics в режиме пропускания.

Фазовый состав и микроструктура пленок были исследованы методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и микроскопии на ПЭМ Karl Zeiss Libra 120.

Исследования электрофизических и газосенсорных свойств пленок проводили на специальных тестовых структурах из поликора. Поликоровая подложка (2×3 мм) со встроенными Pt электродами для измерения сопротивления пленки PdO изображена на рис. 1.



Рис. 1. Тестовая структура для исследования электрофизических и газосенсорных свойств PdO пленок

На нижней стороне пластины нанесен Pt нагреватель в виде меандра, который служит одновременно и датчиком температуры. Температура сенсоров поддерживалась в экспериментах с точностью 1 °С.

В газосенсорных экспериментах использовался генератор озона ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»).

### 3. Результаты и их обсуждение

PdO-полупроводниковый оксид *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.2–2.7 эВ [4–6]. Полупроводниковый характер изучаемых в работе пленок подтверждается методами оптической спектроскопии, а также электрофизическими методами. Спектр пропускания пленок PdO имеет характерный для полупроводниковых материалов вид с резким уменьшением пропускания вблизи фундаментального электронного перехода зона-зона  $E_V-E_C$  (рис. 2). В координатах Тауца (Таус)  $E-(\alpha d h\nu)^2$  была определена ширина запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ . Экстраполяция прямой, проведенной к прямолинейному участку оптического спектра на ось абсцисс, дает величину  $E_g = 2.27$  эВ (рис. 2 вставка), что соответствует известным литературным данным для этого оксида [4–6].

Проводимость *p*-типа для PdO была установлена нами ранее при исследовании эффек-

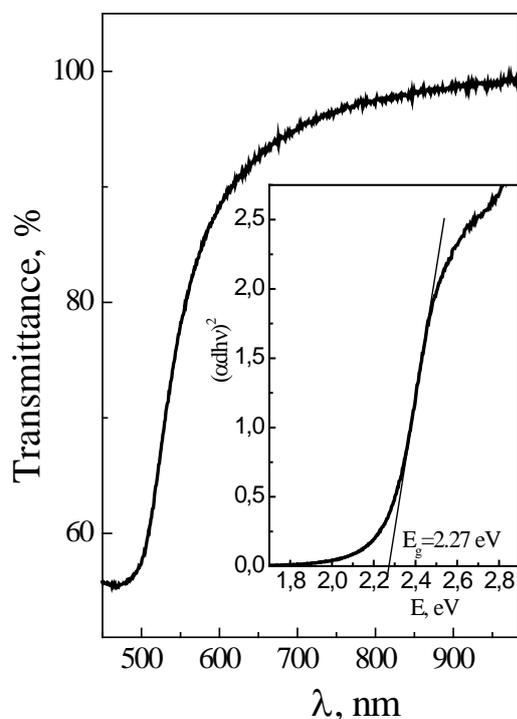


Рис. 2. Оптические спектры PdO

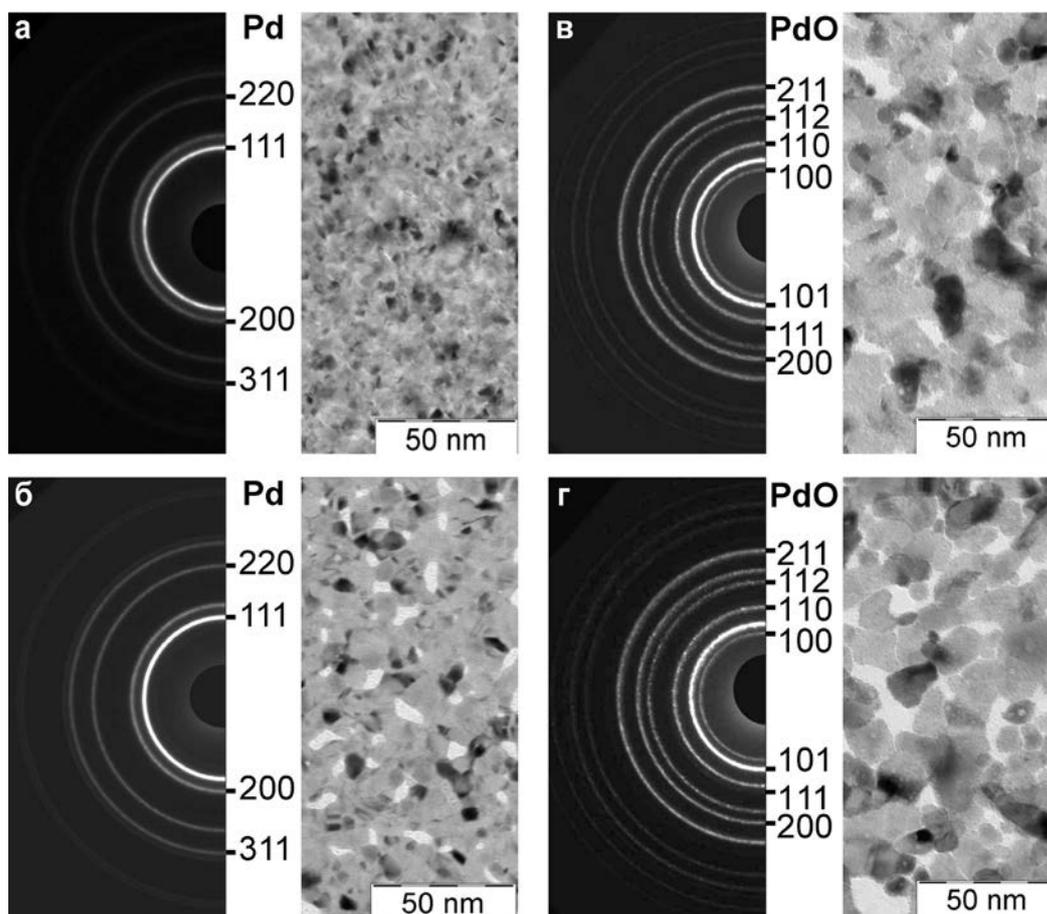
та Зеебека на тонкопленочных образцах [3]. Этот факт подтверждается также и характером резистивного отклика пленок PdO в среде озона - газа окислителя (рис. 4). Сопротивление пленок PdO, как и ожидалось для *p*-типа полупроводника, уменьшается в окислительной среде озона (рис. 4) в соответствии с известными механизмами сенсорного отклика [7].

На рис. 3 приведены электронограммы и ПЭМ-изображения пленок Pd на разных стадиях их окисления. Анализ электронограмм показал, что исходные пленки (рис. 3а) представляют собой металлический палладий без видимых следов оксидных фаз. Такой же фазовый состав имеют и пленки, отожженные в атмосфере воздуха при 240 °С (PDF card 00-041-1043 [8]).

Дальнейшее увеличение температуры отжига пленок Pd в атмосфере воздуха при 400 и 600 °С приводит к формированию тетрагональной оксидной фазы PdO с параметрами кристаллической решеткой  $a = 0.3036$  нм,  $c = 0.5339$  нм (PDF card 00-041-1107). При этих температурах отжига фаза металлического палладия в пленках уже не обнаруживается методом ДБЭ, то есть процесс окисления палладия полностью завершается, и пленка приобретает однофазный состав – PdO.

Одной из особенностей процесса окислительного отжига является укрупнение кристаллитов как в пленке Pd (рис. 3б), так и в пленках PdO (рис. 3в, г). Пленки при этом теряют свою первоначально сплошную структуру. Рост размеров кристаллитов и образование разрывов в пленке происходит пропорционально увеличению температуры отжига. Такая собирательная рекристаллизация существенно влияет на электрофизические свойства пленок. В процессе окислительного отжига пленок, нанесенных на тестовые структуры (рис. 1), регистрировалось их текущее сопротивление, которое монотонно росло при увеличении температуры. Главным образом это связано с окислением металлического палладия до полупроводникового оксида, имеющего более высокое сопротивление.

Важным моментом в процессе отжига было появление при температурах выше 550 °С электрических шумов, которые, судя по данным микроскопических исследований (рис. 3), непосредственно связаны с фрагментацией тонких пленок. Мы предполагаем, что за счет прогрессирующей фрагментации пленки ухудшается качество контактов между кристаллитами, что и является причиной электрических шумов. Выше

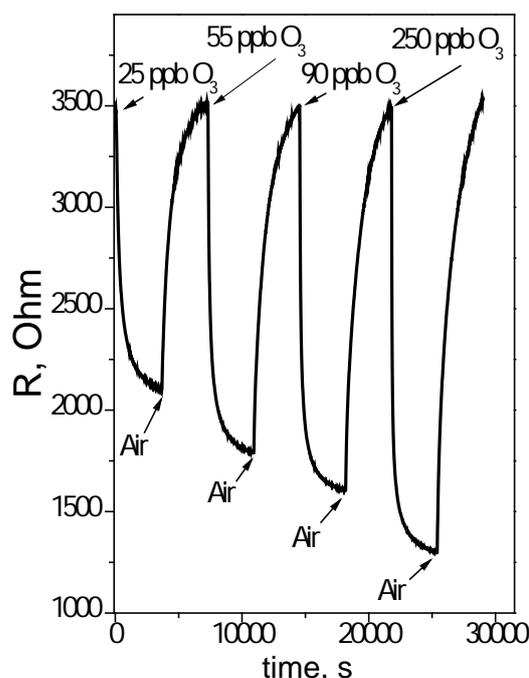


**Рис. 3.** Электронограммы и ПЭМ-изображения исходной пленки Pd (а) и отожженных пленок при 240 (б), 400 (в) и 600 °С (г)

600 °С уровень шумов, также как и сопротивление пленок, резко возрастают. При температуре 650–700 °С фрагментация пленок завершается, что приводит к полному исчезновению электропроводности пленок.

Указанные закономерности характерны для используемых в настоящей работе тонких (~ 20–30 нм) пленок. Такой выбор толщины пленок обусловлен выгодным соотношением площади поверхности пленки к её «объему», т. к. сенсорный эффект определяется процессом хемосорбции газов. Внутренние, «объемные» области пленки являются пассивными в этом процессе и шунтируют изменение электропроводности поверхностных областей, а, следовательно, ослабляют сенсорный эффект.

Таким образом, для тонких пленок PdO оптимальная температура отжига не должна превышать 550 °С, что, с одной стороны, обеспечивает однофазный состав пленок, а с другой стороны, отсутствие электрических шумов, которые мешают проведению точных резистивных измерений.



**Рис. 4.** Резистивный отклик пленок PdO на различные концентрации озона в воздухе

Газочувствительные свойства тонких пленок PdO были изучены при различных концентрациях озона в воздухе: 25, 55, 90 и 250 ppb. Рабочая температура пленок PdO в экспериментах по детектированию озона составляла 150 °С. Резистивный отклик тонкопленочного сенсора PdO, технология получения которого описана выше, представлен на рис. 4.

Анализ литературных данных показал, что минимальные концентрации озона, определяемые с помощью полупроводниковых сенсоров, составляют от единиц до десятков ppb [9–12]. Как показано на рис. 4, применение оптимизированной технологии получения ультратонких слоев PdO позволяет проводить детектирование озона в воздухе существенно ниже предельно-допустимой концентрации в рабочей зоне.

#### 4. Заключение

В работе были изучены ультратонкие пленки PdO для применения в качестве сенсорного материала для детектирования озона в воздухе. Пленки были получены путем термического окисления слоев металлического палладия. Методом ПЭМ установлена фрагментация пленок PdO при увеличении температуры окислительного отжига, что приводит к появлению электрических шумов в процессе резистивных измерений. Оптимальная температура окислительного отжига определена в области 550 °С. Изготовленные таким образом сенсорные слои позволяют детектировать озон в воздухе при концентрациях существенно ниже 25 ppb.

#### 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. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
2. Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Sinelnikov A. A., Soldatenko S. A., Kushev S. B., Ievlev V. M. Thin films of palladium oxide for gas sensors. *Doklady Physical Chemistry*. 2016;470(2): 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0012501616100055>
3. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing

gases detection. *Sensor and Actuators B*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>

4. Heras J. M., Estiu G., Viscido L. Annealing behaviour of clean and oxygen covered polycrystalline palladium films: a work function and electrical resistance study. *Thin Solid Films*. 1990;188(1): 165–172. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90202-0)

5. Nilsson P. O., Shivaraman M. S. Optical properties of PdO in the range 0.5–5.4 eV. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1979;12(7): 1423–1427. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/7/030>

6. Sobolev V. Val., Mordas D. O., Sobolev V. V. Optical spectra of palladium oxide. *Glass Physics and Chemistry*. 2003;29(4): 360–363. <https://doi.org/10.1023/a:1025116708801>

7. Semiconductor sensors in physico-chemical studies. In: *Handbook of sensors and actuators Vol. 4*. Kupriyanov L. Yu. (ed.). Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Tokio: Elsevier; 1996. 412 p. ISBN 5-02-001542-3

8. *Powder Diffraction File*. Alphabetical Index Inorganic Compounds. JCPDS.

9. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SnO<sub>2</sub>-based ozone sensors: Design and characterization. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2017;43(2): 83–132. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1287661>

10. Takada T. Ozone detection by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film gas sensor. In: *Chemical Sensor Technology. V. 2*. Seiyama T. (ed.). Tokyo: Koudansha, Amsterdam: Elsevier; 1989. 59–70 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-98784-6.50009-x>

11. Takada T., Tanjou H., Saito T., Harada K. Aqueous ozone detector using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film semiconductor gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 1995;25(1-3): 548–551. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85119-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85119-4)

12. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлоксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Российский химический журнал*. 2008;52(2): 113–121. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11629686>

#### Информация об авторах

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>.

Гхариб Дина Али Ахмед, аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; Воронеж, Российская Федерация.

*Синельников Александр Алексеевич*, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: rnileme@mail.ru.

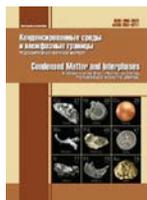
*Сергей Юрьевич Турищев*, д. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

*Обвинцева Людмила Алексеевна*, к. ф.-м. н., Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина, Москва, Российская Федерация; e-mail: obvint@yandex.ru.

*Шапошник Алексей Владимирович*, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ash@agrochem.vsau.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 25.12.2021; одобрена после рецензирования 15.01.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>**Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II)**А. М. Самойлов<sup>✉</sup>, Д. И. Пелипенко, Н. С. Кураленко*Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

Нанокристаллические пленки оксида палладия (II) синтезированы термическим оксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной ~ 35 нм, полученных на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) методом термической сублимации в высоком вакууме. Методом рентгенографического анализа установлено, что в процессе термооксидирования в атмосфере кислорода в интервале температуры  $T = 670\text{--}970$  К значения параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки, а также объем элементарной ячейки нанокристаллических пленок PdO монотонно увеличивается с ростом температуры, достигая максимальных значений при  $T = 950\text{--}970$  К. При повышении температуры оксидирования  $T > 970$  К обнаружено уменьшение параметров тетрагональной решетки и объема элементарной ячейки нанокристаллических пленок PdO. На основании анализа изменения отношения параметров  $c/a$  показано, что основной вклад в деформационные явления тетрагональной решетки обусловлен преимущественно увеличением элементарных трансляций по координатным осям OX и OY. В рамках допущения о существенной доли ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II) предложена методика расчета протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO с использованием литературных данных о радиусах катиона Pd<sup>2+</sup> и аниона O<sup>2-</sup> с учетом их координационного окружения. Результаты расчетов показали, что нанокристаллические пленки PdO, синтезированные при давлении кислорода ~ 105 кПа, характеризуются двусторонней областью гомогенности относительно стехиометрического соотношения компонентов. В области температуры  $T = 770\text{--}1070$  К область гомогенности нанокристаллических пленок PdO характеризуется ретроградным солидусом.

**Ключевые слова:** оксид палладия (II), наноструктуры, термооксидирование, кристаллическая структура, нестехиометрия, точечные дефекты, газовые сенсоры.

**Благодарности:** работа выполнена 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:** Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

**For citation:** Samoylov A. M., Pelipenko D. I., Kuralenko N. S. Calculation of the nonstoichiometry area of nanocrystalline palladium (II) oxide films *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

✉ Самойлов Александр Михайлович, e-mail: [samoylov@chem.vsu.ru](mailto:samoylov@chem.vsu.ru).

© Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С., 2021



## 1. Введение

Газовые сенсоры различного типа предназначены для точного, быстрого и надежного определения концентраций токсичных и взрывоопасных газов в атмосферном воздухе [1–3]. Такие приборы необходимы для предотвращения технологических и бытовых инцидентов с взрывоопасными газами, а также для систем безопасности в различных промышленных процессах, использующих ядовитые или легко воспламеняющиеся летучие вещества [1–4]. Создание эффективных газовых сенсоров резистивного типа на основе широкозонных металлоксидных полупроводников является актуальной научно-технической задачей, поскольку позволит производить портативные приборы индивидуального назначения [5–7]. На протяжении полувека основными объектами в научных исследованиях и опытно-конструкторских разработках являются металлоксидные полупроводники с *n*-типом проводимости, безусловным лидером среди которых остается диоксид олова SnO<sub>2</sub> [1–3, 5, 6].

Впечатляющие успехи в создании сенсоров на основе полупроводников *n*-типа проводимости обусловлены результатами изучения физико-химических закономерностей, которые описывают и предсказывают характер взаимодействия поверхности активного слоя с молекулами детектируемых газов [3–4, 8]. Установлено, что широкозонные полупроводники *n*-типа проводимости, и в частности SnO<sub>2</sub>, характеризуются достаточно узкой областью гомогенности [1, 5–6, 8]. Как известно [1–2, 3, 9], точечные дефекты играют очень важную роль при взаимодействии поверхности полупроводников *n*-типа проводимости с молекулами анализируемых газов. Различными авторами доказана природа точечных дефектов, главным образом, кислородных вакансий, ответственных за нестехиометрию и электронный тип проводимости этих соединений [1, 5–6, 8, 9].

В последнее десятилетие отмечается рост интереса к изучению сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости и композитов на их основе [10]. В настоящее время функциональные свойства металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости, таких как Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, PdO и др., исследованы фрагментарно, несмотря на то, что эти материалы обладают большим потенциалом при их использовании в газовых сенсорах [10]. В ряде публикаций было высказано мнение, что металлоксидные полупровод-

ники *p*-типа проводимости будут очень эффективны при обнаружении таких токсичных газов, как озон, хлор, оксиды азота и диоксид серы [10].

Газочувствительные свойства наноструктур на основе оксида палладия (II), который характеризуется *p*-типом проводимости [11, 12], исследуют относительно недавно. В течение последних пяти лет экспериментально подтверждено, что наноструктуры различной морфологической организации на основе оксида палладия (II) обладают высокой чувствительностью, стабильностью сенсорного отклика, коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе водорода, угарного газа, паров органических соединений, оксида азота (IV) и озона [12–18].

Однако как показывает анализ литературных данных, в отличие от широкозонных металлоксидных материалов *n*-типа проводимости, до настоящего времени фазовая диаграмма системы палладий – кислород изучена недостаточно, область гомогенности оксида палладия (II) не определена экспериментально [18, 19]. Кроме того, о природе точечных дефектов в этом соединении авторы высказывают различные мнения [12, 18, 20]. Отсутствие такой информации не позволяет установить механизмы взаимодействия молекул детектируемых газов с поверхностью наноструктур оксида палладия (II) и, во многом, сдерживает практическое применение газовых сенсоров на их основе.

Поэтому целью настоящей работы является расчет протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II) на основании экспериментальных рентгенографических данных об изменении параметров тетрагональной кристаллической решетки в зависимости от условий их синтеза.

## 2. Экспериментальная часть

В настоящей работе для синтеза нанокристаллических пленок оксида палладия (II) использовали двустадийный процесс. На первом этапе методом термической сублимации палладиевой фольги с чистотой 99.98 % в высоком вакууме (остаточное давление в реакционной камере ~ 10<sup>-5</sup> Па) на подложках Si (100) с буферным слоем оксида SiO<sub>2</sub> толщиной *d* ~ 300 нм без нагревания были получены исходные микродисперсные пленки Pd. Методика формирования тонких и ультратонких слоев металлического Pd подробно описана в предыдущих работах [11, 13–16].

Как установлено в работе [20], термоокисление исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd в сухом кислороде в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 670\text{--}1070\text{ K}$  приводит к формированию однофазных нанокристаллических пленок PdO. С учетом экспериментальных данных [20], в настоящей работе исходные гетероструктуры Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) термоокисливали в атмосфере сухого кислорода при давлении  $p(\text{O}_2) \sim 1.1 \cdot 10^5\text{ Па}$  в проточном режиме с расходом кислорода 5 дм<sup>3</sup> в час. В течение 2 часов гетероструктуры Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) выдерживали при температурах  $T_{\text{ок}} = 570, 670, 770, 870, 1070, 1120\text{ K}$  и далее охлаждали до комнатной температуры в токе сухого кислорода.

Изменение фазового состава и параметров кристаллической решетки оксида палладия (II), синтезированного в результате термоокисления гетероструктур Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100), характеризовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборах ДРОН-4-07 и Philips PANanalytical X'Pert с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. Дифрактограммы образцов регистрировали с вращением образцов, а профили рентгеновских рефлексов строили по точкам при движении счетчика ступенями с шагом 0.01°. Четко фиксируемый рефлекс (400) подложки Si (100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей.

Прецизионное определение периода тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II) проводили путем экстраполяции угла дифракции к  $\theta = 90$  градусов. Для

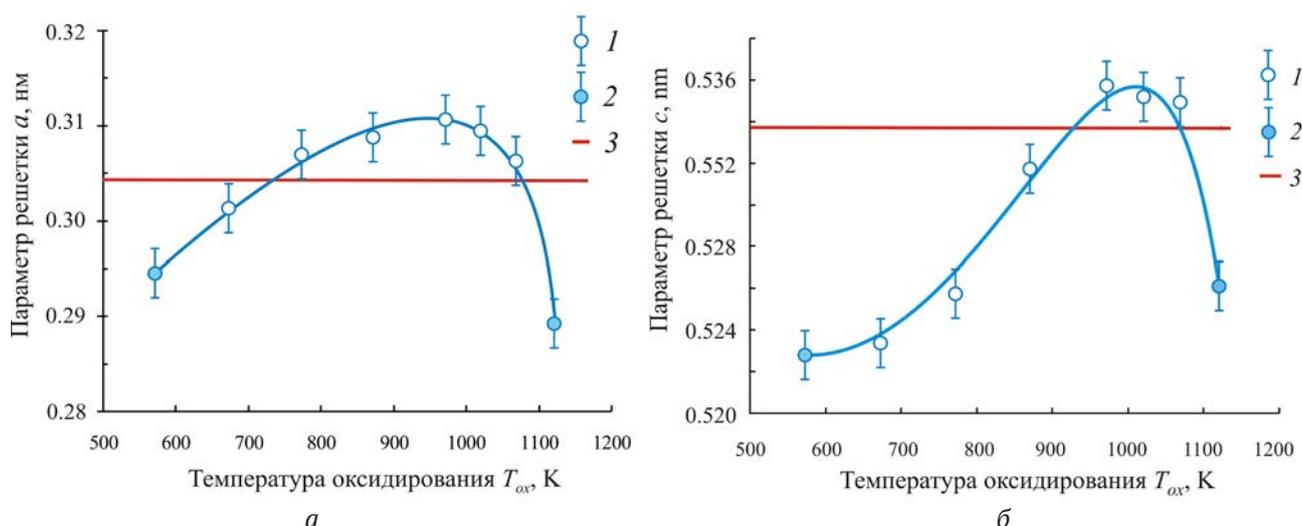
этого подбирали экстраполяционную функцию  $f(\theta)$  так, чтобы зависимость параметров  $a$  и  $c$  от значения  $f(\theta)$  была наиболее близка к линейной. Лучшие результаты были получены при помощи экстраполяционной функции Нельсона–Райли [21]. Значения постоянной решетки  $a$  и  $c$  тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO были рассчитаны с использованием программного обеспечения MATHCAD 10 на основе алгоритма решения системы квадратных уравнений с двумя неочевидными параметрами. Искомое значение параметров решетки  $a_0$  и  $c_0$  получали линейной аппроксимацией функций:

$$a = k \times f(\sin \theta) + a_0 \quad (1 \text{ а})$$

$$c = k \times f(\sin \theta) + c_0 \quad (1 \text{ б})$$

по методу наименьших квадратов.

Значения параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки нанокристаллических пленок PdO, рассчитанные на основании полученных экспериментальных рентгенографических данных, в зависимости от температуры окисления  $T_{\text{ок}}$  представлены на рис. 1а и 1б в сопоставлении с величинами параметров решетки эталона ASTM [22, 23]. При этом необходимо подчеркнуть, что в результате окисления исходных ультрадисперсных пленок металлического Pd при  $T_{\text{ок}} = 570\text{ K}$  и  $T_{\text{ок}} = 1120\text{ K}$  были синтезированы гетерофазные пленки PdO + Pd. Образцы, синтезированные при  $T_{\text{ок}} = 570\text{ K}$ , следует рассматривать как продукты неполного превращения исходных слоев Pd в оксид PdO, в то время как образцы, полученные при  $T_{\text{ок}} = 1120\text{ K}$ , яв-



**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления  $T_{\text{ок}}$ : 1 – однофазные пленки PdO, 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

ляются продуктами частичного термического разложения нанокристаллических пленок PdO. Авторы [20] указывали, что на дифрактограммах пленок, синтезированных при  $T_{\text{ок}} = 1120$  К, имеются рефлексы, которые могут соответствовать структуре оксида палладия (I) Pd<sub>2</sub>O [24]. Тем не менее, образование Pd<sub>2</sub>O нельзя считать полностью доказанным. Для точной идентификации фазы количество рефлексов малой интенсивности, установленное в данной работе, является недостаточным.

Как видно на рис. 1а и рис 1б, зависимости  $a = f(T_{\text{ок}})$  и  $c = f(T_{\text{ок}})$  для нанокристаллических пленок PdO характеризуются сходным поведением: значения обоих параметров монотонно увеличиваются с ростом температуры оксидирования до  $T_{\text{ок}} = 970$  К, а при дальнейшем повышении  $T_{\text{ок}} > 970$  К наблюдается их резкое уменьшение. При этом для интервала температур  $T_{\text{ок}} = 770\text{--}1070$  К значения постоянной решетки  $a$  нанокристаллических пленок PdO выше, чем значение аналогичного параметра эталона ASTM [23] (рис. 1а). Интервал температур оксидирования, при котором значения параметра  $c$  выше эталонных значений ASTM [23], более узкий: от  $T_{\text{ок}} = 870$  К до  $T_{\text{ок}} = 1070$  К (рис. 1б). Следует отметить, что гетерогенные нанокристаллические пленки PdO, полученные при  $T_{\text{ок}} = 570$  К и  $T_{\text{ок}} = 1120$  К, характеризуются минимальными значениями параметров тетрагональной решетки (рис. 1а и 1б).

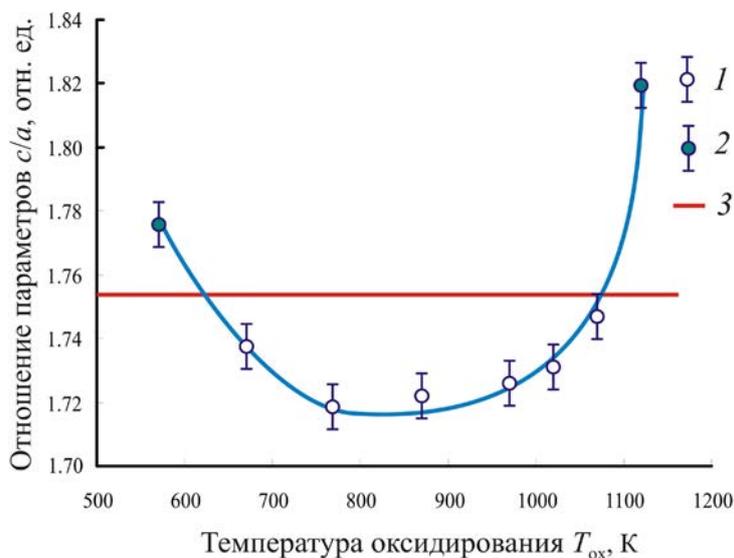
Результаты расчетов значений параметров тетрагональной решетки (рис. 1а и 1б) свиде-

тельствуют о том, что при неизменности пространственной группы в процессе термооксидирования структура нанокристаллических пленок PdO подвергается заметной трансформации.

В целях более точной оценки вклада изменения параметров  $a$  и  $c$  в общую картину деформационных явлений в тетрагональной решетке нанокристаллических пленок PdO в настоящей работе были рассчитаны значения отношения параметров  $c/a$ . Как известно, отношение  $c/a$  является параметрическим признаком кристаллов средней категории и отражает степень анизотропии кристаллической структуры и ряда физических свойств [25].

Изменение значений  $c/a$  для нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования  $T_{\text{ок}}$  представлено на рис. 2. Как видно на этом рисунке, для всех однофазных нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде в интервале температур  $600 < T_{\text{ок}} < 1050$  К наблюдаются значения  $c/a$ , которые существенно ниже величины, рассчитанной для эталонного образца из базы данных ASTM [23]. Для гетерогенных образцов (PdO + Pd), а также (PdO + Pd + Pd<sub>2</sub>O), наоборот, значения отношения  $c/a$  выше аналогичной величины эталонного образца.

На кривой  $c/a = f(T_{\text{ок}})$ , представленной на рис. 2, наблюдается пологий минимум в интервале температур  $800 < T_{\text{ок}} < 850$  К. Установленный характер поведения кривой  $c/a = f(T_{\text{ок}})$  свидетельствует о том, что увеличение параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок



**Рис. 2.** Зависимость отношения параметров  $c/a$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования  $T_{\text{ок}}$ : 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерогенные поликристаллические образцы (PdO + Pd); 3 – данные эталона ASTM [23]

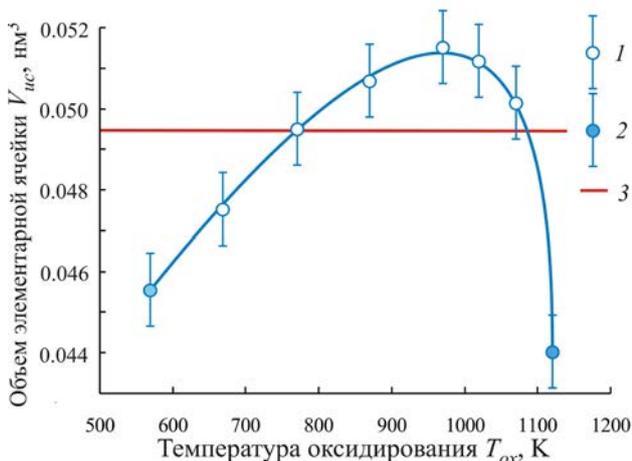
PdO осуществляется неравномерно. Основной вклад в искажения тетрагональной кристаллической структуры оксида палладия (II) происходит преимущественно за счет увеличения значений параметра  $a$ , т. е. за счет увеличения элементарных трансляций вдоль координатных осей  $OX$  и  $OY$ . Таким образом, деформация тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO, которая наблюдается в интервале температур оксидирования  $670 < T_{\text{ок}} < 1070$  К, сопровождается уменьшением величин параметрического соотношения  $c/a$ , что приводит к понижению степени анизотропии кристаллической решетки.

Анализ характера трансформации тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в процессе их синтеза необходимо дополнить расчетами объема элементарной ячейки кристаллической структуры по формуле:

$$V_{\text{uc}} = a^2c, \quad (2)$$

где  $V_{\text{uc}}$  – объем элементарной ячейки;  $a$  и  $c$  – параметры тетрагональной решетки оксида палладия (II). Подобные вычисления позволяют оценить усредненную степень искажения тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования за счет изменения величин обоих параметров  $a$  и  $c$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 3 в виде зависимости  $V_{\text{uc}} = f(T_{\text{ок}})$ . Как видно на этом рисунке, объем элементарной ячейки  $V_{\text{uc}}$  кристаллической структуры однофазных нанокри-



**Рис. 3.** Зависимость объема элементарной ячейки  $V_{\text{uc}}$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования  $T_{\text{ок}}$ : 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерогенные поликристаллические образцы (PdO + Pd); 3 – данные эталона ASTM [23]

сталлических пленок оксида палладия (II) монотонно возрастает при повышении температуры оксидирования от  $T_{\text{ок}} = 670$  К до  $T_{\text{ок}} = 970$  К. Максимальные значения  $V_{\text{uc}}$  отмечены в интервале температур  $950 < T_{\text{ок}} < 970$  К. При этом в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 770–1070$  К значения объема элементарной ячейки  $V_{\text{uc}}$  для гомогенных пленок PdO превышают объем эталонной элементарной ячейки ASTM [23].

Для более полной картины анализа деформаций в структуре нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования в настоящей работе рассчитали значения рентгенографической плотности синтезированных образцов. С учетом того, что в элементарной ячейке содержатся две формульных единицы оксида палладия (II) [20, 23], расчет рентгенографической плотности  $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$  проводили по формуле:

$$\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = \frac{2M(\text{PdO})}{V_{\text{uc}} \cdot N_A}, \quad (3)$$

где  $M(\text{PdO})$  – молярная масса оксида палладия (II);  $V_{\text{uc}}$  – объем элементарной ячейки;  $N_A$  – число Авогадро.

Результаты расчета по формуле (3) для оксида палладия (II) стехиометрического состава в виде зависимости  $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = f(T_{\text{ок}})$  представлены на рис. 4. Как видно на этом рисунке, значения  $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$  монотонно уменьшаются с ростом температуры оксидирования в интервале  $570 < T_{\text{ок}} < 970$  К. Минимальные значения  $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$  установлены для температуры оксидирования  $T_{\text{ок}} \sim 970$  К. Дальнейшее повышение температуры оксидирования  $T_{\text{ок}} > 970$  К сопровождается резким увеличением рентгенографической плотности. Необходимо отметить, что максимальные значения плотности получены для гетерогенных образцов (PdO + Pd) и (PdO + Pd + Pd<sub>2</sub>O), синтезированных при  $T_{\text{ок}} = 570$  К и  $T_{\text{ок}} = 1120$  К соответственно.

Сопоставление полученных экспериментальных данных об изменении параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO, синтезированных при различной температуре (рис. 1), а также рассчитанных зависимостей изменения объема элементарной ячейки  $V_{\text{uc}} = f(T_{\text{ок}})$  и рентгенографической плотности  $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = f(T_{\text{ок}})$ , представленных на рис. 3 и 4 соответственно, свидетельствует о правомерности предположения авторов [20] о причинах, вызывающих искажения тетрагональной структуры оксида палладия (II). Увеличение объема

элементарной ячейки тетрагональной решетки PdO с ростом температуры оксидирования при постоянном значении давления кислорода, по всей видимости, обусловлено встраиванием в кристаллическую структуру PdO атомов кислорода [20]. Как известно [26], поверхность наноструктур широкозонных металлоксидных полупроводников адсорбирует молекулы кислорода. Более того, в зависимости от температуры наблюдается ионизация адсорбированных молекул  $O_2$  с образованием кислородных двух- и одноатомных анионов:  $O_2^-$ ,  $O^-$  и  $O^{2-}$  [26]. Природа ионизированных частиц кислорода зависит от температуры [26]. Было показано, что двукратно заряженные одноатомные анионы кислорода  $O^{2-}$  образуются при температуре  $T_{ox} > 570$  K [26].

В пользу этой гипотезы также свидетельствуют полученные расчетные данные об изменении рентгенографической плотности  $\rho_{Xray}$  (PdO) нанокристаллических пленок PdO с ростом температуры оксидирования (рис. 4). Уменьшение значений плотности  $\rho_{Xray}$  (PdO) может быть обусловлено встраиванием в решетку атомов кислорода, относительная атомная масса которых в 6.6515 раз меньше массы атомов палладия:

$$\frac{A_r(O)}{A_r(Pd)} = \frac{15.9994}{106.42} = 0.150342. \quad (4)$$

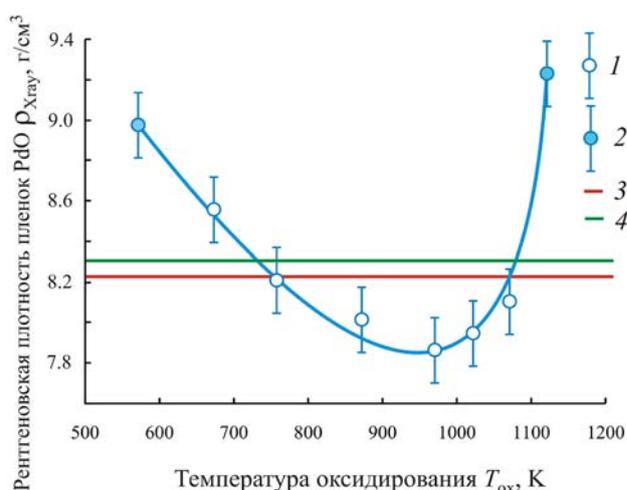
### 3. Методика расчета области нестехиометрии

В настоящей работе на основе полученных экспериментальных и расчетных данных предложена методика вычисления протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO в рамках изложенной выше гипотезы, объясняющей деформацию кристаллической решетки в зависимости от температуры оксидирования.

Проведение вычислений области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO были установлены граничные условия и оговорены три основных допущения.

1. Высокая доля ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II).

Как показывает обзор литературных данных, по своим химическим свойствам оксид палладия (II) является труднорастворимым основным оксидом, подобно MnO, NiO, FeO и др. [25, 27, 28]. Этот факт свидетельствует о том, что несмотря на невысокие значения координационных чисел в тетрагональной структуре:  $KЧ(Pd_o) = KЧ(O_{pd}) = 4$ , доля ионной составляющей химической оксиде палладия (II) связи достаточно высока.



**Рис. 4.** Зависимость рентгеновской плотности  $\rho_{Xray}$  нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования  $T_{ox}$ : 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерофазные поликристаллические образцы PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [23]; 4 – значения плотности поликристаллических образцов PdO, полученные методом гидростатического взвешивания [26]

Долю ионной связи в оксиде палладия (II) можно оценить по методике, предложенной авторами [29] на основе сопоставления относительной электроотрицательности (ОЭО) элементов, образующих бинарное соединение состава АВ. В рамках этой методики простое вещество с полупроводниковыми свойствами, например, монокристаллический Si, имеет долю ионности, равную нулю, а фторид цезия CsF характеризуется долей ионности, равной 1 (рис. 5). Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) химических элементов, образующих некоторые бинарные соединения состава АВ, представлены в табл. 1.

Сопоставление значений относительной электроотрицательности (ОЭО) по Полингу для химических элементов [30] показывает (табл. 1):

$$\Delta\chi(CsF) = \chi(F) - \chi(Cs) = 3.98 - 0.79 = 3.19. \quad (5 \text{ а})$$

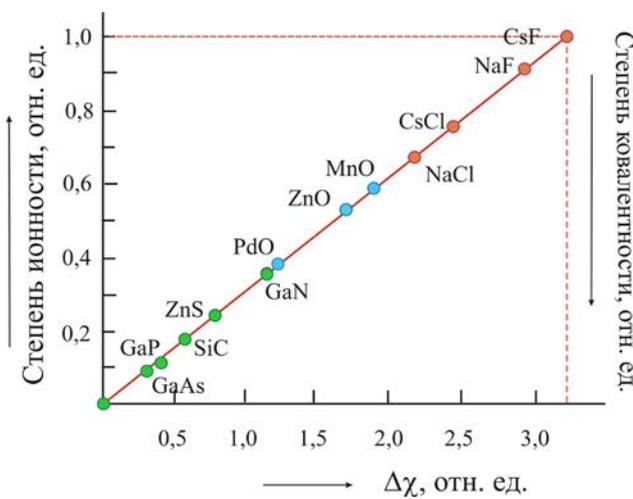
$$\Delta\chi(NaCl) = \chi(Cl) - \chi(Na) = 3.16 - 0.93 = 2.27. \quad (5 \text{ б})$$

$$\Delta\chi(PdO) = \chi(O) - \chi(Pd) = 3.44 - 2.20 = 1.24. \quad (5 \text{ в})$$

Пользуясь данной методикой [29] и ее графической интерпретацией (рис. 5), можно установить долю ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II). Как видно на рис. 5, на основании вычисленной по формуле (5 в) величины разности ОЭО кислорода и палладия  $\Delta\chi(PdO) = 1.24$ , доля ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II) равна приблизительно 39 %.

**Таблица 1.** Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Соединение	Относительная электроотрицательность элементов (ОЭО) $\chi$ , отн. ед.		Разность ОЭО элементов $\Delta\chi$ , отн. ед.	Степень ионности, отн. ед.
CsF	$\chi(\text{Cs}) = 0.79$	$\chi(\text{F}) = 3.98$	$\Delta\chi = 3.19$	1.0
CsCl	$\chi(\text{Cs}) = 0.79$	$\chi(\text{Cl}) = 3.16$	$\Delta\chi = 2.37$	0.76
NaF	$\chi(\text{Na}) = 0.93$	$\chi(\text{F}) = 3.98$	$\Delta\chi = 3.05$	0.92
NaCl	$\chi(\text{Na}) = 0.93$	$\chi(\text{Cl}) = 3.16$	$\Delta\chi = 2.23$	0.68
MnO	$\chi(\text{Mn}) = 1.55$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.89$	0.59
PdO	$\chi(\text{Pd}) = 2.20$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.24$	0.39
ZnO	$\chi(\text{Zn}) = 1.65$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.79$	0.5
ZnS	$\chi(\text{Zn}) = 1.65$	$\chi(\text{S}) = 2.58$	$\Delta\chi = 0.93$	0.28



**Рис. 5.** Зависимость доли ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях общего состава АВ от величины разности относительной электроотрицательности элементов, рассчитанная по методике авторов [29]

Полученные значения  $\Delta\chi(\text{PdO})$  элементов и значение доли ионности позволяет сделать вывод, что химическая связь в оксиде палладия (II) является ковалентной с существенной долей ионной составляющей. Следовательно, вполне обоснованным является допущение о возможности рассмотрения в кристаллической структуре оксида палладия (II) частиц палладия и кислорода как ионов со сферической симметрией. Поэтому для проведения расчетов целесообразно использование данных об ионных радиусах элементов  $R(\text{Pd}^{2+})$  и  $R(\text{O}^{2-})$ , представленных в табл. 2 [30–32].

2. За образец оксида палладия (II), состав которого соответствует стехиометрическому соотношению компонентов, принят эталон базы данных ASTM [23], параметры тетрагональной решетки которого равны:  $a = 0.30434$  нм,

$c = 0.5337$  нм. Таким образом, объем элементарной ячейки  $V_{\text{uc}}^0$  эталонного образца PdO можно выразить следующим уравнением:

$$V_{\text{uc}}^0 = 2V(\text{Pd}^{2+}) + 2V(\text{O}^{2-}) + V_{\text{void}}, \quad (6)$$

где  $V(\text{Pd}^{2+})$  и  $V(\text{O}^{2-})$  – объемы катиона палладия и аниона кислорода соответственно;  $V_{\text{void}}$  – суммарный объем тетраэдрических и октаэдрических пустот.

3. Для проведения расчета протяженности области гомогенности (нестехиометрии) нанокристаллических пленок PdO в настоящей работе принят вариант элементарной ячейки кристаллической структуры оксида палладия (II), предложенный в работе [20]. Этот вариант отображения элементарной ячейки PdO (рис. 6) полностью соответствует последним экспериментальным данным [23], а именно, набору элементов симметрии пространственной группы (ПГС)  $P4_1/mmc$ , символу Пирсона  $tP4$ , позициям Уайкоффа атомов Pd и O, а также их кратности [20, 23].

При расчете значений отклонения от стехиометрии  $\delta$  нанокристаллических пленок оксида палладия (II) использовали понятие «эффективного объема» частиц палладия  $V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+})$  и кислорода  $V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-})$  в элементарной ячейке. «Эффективный объем» частиц палладия и кислорода определяли из соотношения:

$$2V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+}) + 2V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) = V_{\text{uc}}^0, \quad (7)$$

где  $V_{\text{uc}}^0$  – объем элементарной ячейки эталона данных ASTM [23].

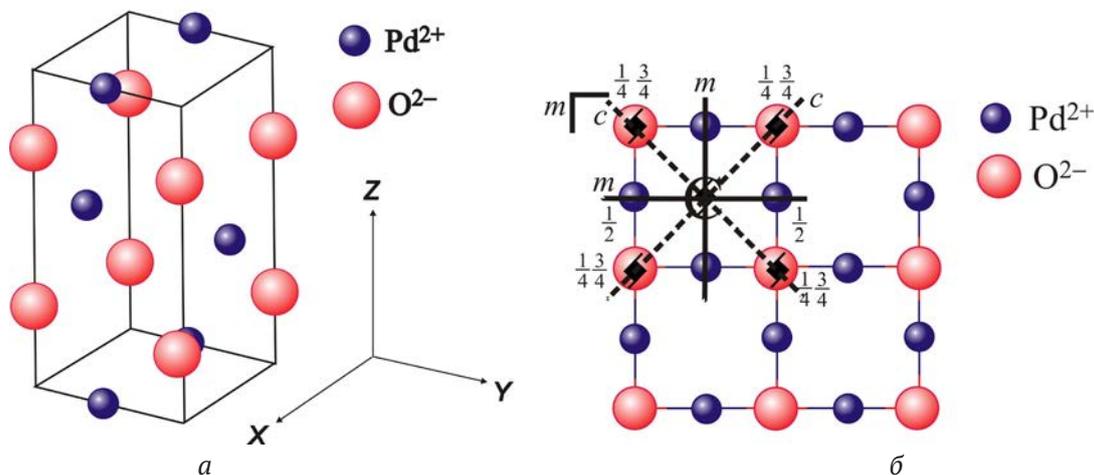
Значения  $\delta$  определяли при решении системы уравнений:

$$\left. \begin{cases} V_{\text{uc}}^0(T_{\text{ox}}) = 2V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+}) + 2V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) + 2\delta \times V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) \\ \frac{V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+})}{V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-})} = \frac{R^3(\text{Pd}^{2+})}{R^3(\text{O}^{2-})} \end{cases} \right\} (8)$$

**Таблица 2.** Значения ионных радиусов палладия Pd<sup>2+</sup> и кислорода O<sup>2-</sup> [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов R <sub>ион</sub> , нм
Pd <sup>2+</sup>	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O <sup>2-</sup>	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

\* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

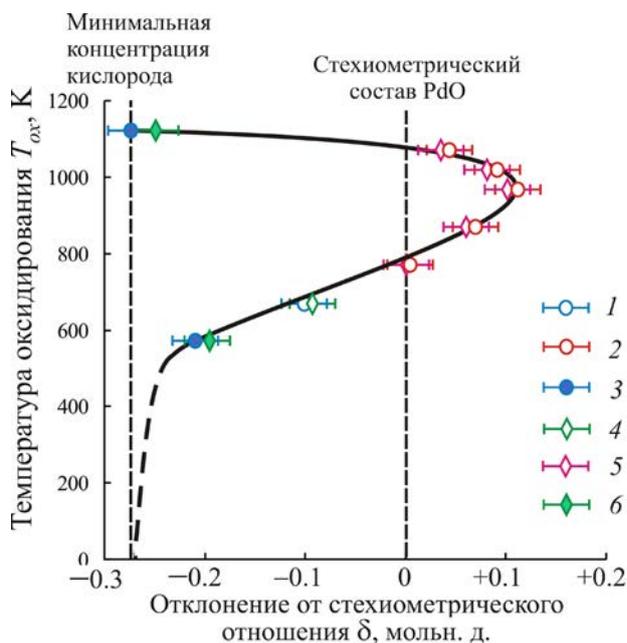


**Рис. 6.** Элементарная ячейка кристаллической структуры оксида палладия (II) (а) и проекция четырех элементарных ячеек на плоскость XOY (б) с указанием элементов симметрии, характерных для ПГС  $P4_2/mmc$  [20]

Решение осуществляли с использованием программы MATCAD 10.

Результаты выполненных вычислений в виде расчетной диаграммы области гомогенности нанокристаллических пленок PdO показаны на рис. 7. Как видно на этом рисунке, значения температуры оксидирования  $T_{ox}$  представлены как функция отклонения от стехиометрического отношения  $\delta$  элементов в составе нанокристаллических пленок оксида палладия (II). Расчеты значений  $\delta$  были выполнены для двух различных величин радиуса аниона кислорода  $R(O^{2-}) = 0.124$  нм и  $R(O^{2-}) = 0.140$  нм, известных из литературных данных (табл. 2). Расчет значений отклонения от стехиометрии  $\delta$  с использованием этих величин радиусов аниона кислорода приводит к очень близким результатам (рис. 7).

Согласно результатам расчета, область нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде, довольно широка и изменяется в интервале от  $-0.20 + 0.04 \leq \delta \leq 0.12 + 0.04$  мол. д. (рис. 6). Как видно на рис. 7, наименьшим содержанием атомов кислорода (область отрицательных значений  $\delta$ ) характеризуются гетерогенные образцы (Pd + PdO), синтезированные при температуре  $T_{ox} = 570$  К и  $T_{ox} = 1120$  К. В последнем случае нанокристаллические пленки имеют все признаки термического разложения. При оди-



**Рис. 7.** Рассчитанная модель области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием в атмосфере кислорода (парциальное давление  $O_2 = 105–110$  кПа); 1, 4 – однофазные образцы PdO с дефицитом атомов кислорода; 2, 5 – однофазные образцы PdO с избытком атомов кислорода; 3, 6 – гетерогенные образцы PdO + Pd; 1, 2, 3 – расчет для радиуса иона кислорода  $O^{2-}$   $R(O^{2-}) = 0.124$  нм; 4, 5, 6 – расчет для радиуса иона кислорода  $R(O^{2-}) = 0.140$  нм

наковом значении парциального давления  $O_2$ , повышение температуры окисления с  $T_{ox} = 570$  до  $T_{ox} = 970$ – $1020$  К приводит к увеличению концентрации атомов кислорода в нанокристаллических пленках PdO, что сопровождается анизотропным увеличением объема элементарной ячейки кристаллической структуры (рис. 3) и уменьшением рентгенографической плотности (рис. 4).

Обобщение экспериментальных и расчетных данных, полученных в данной работе, позволяет констатировать сильное влияние температуры окисления на изменение концентрации атомов кислорода в нанокристаллических пленках PdO, вследствие чего происходит искажение их кристаллической структуры.

В совокупности полученные экспериментальные и расчетные данные указывают на то, что отклонение от стехиометрии может быть вызвано точечными дефектами в анионной подрешетке. В нанокристаллических пленках PdO, которые синтезировали при  $T_{ox} = 570$ – $670$  К, дефицит атомов кислорода можно объяснить образованием кислородных вакансий  $V_O$ . Вероятно, эти вакансии заполняются атомами кислорода при повышении температуры окисления до  $T_{ox} = 770$  К. Образцы PdO, полученные при  $T_{ox} = 870$ – $1070$  К, характеризуются избытком атомов кислорода относительно стехиометрии и минимальными значениями плотности благодаря внедренным межузельным атомам кислорода  $O_i$ . Дальнейшее повышение температуры окисления приводит к снижению концентрации атомов кислорода в пленках PdO, что указывает на ретроградный характер линии солидус в этой области состава и температуры (рис. 7).

Результаты проведенных расчетов дают основания утверждать, что однофазные нанокристаллические пленки PdO обладают двусторонней областью гомогенности относительно стехиометрического соотношения компонентов. Полученные в настоящей работе данные будут способствовать разработке эффективных газовых сенсоров с лучшими функциональными параметрами на основе наноструктур оксида палладия (II).

#### 4. Выводы

1. На основании рентгенографического анализа установлено, что параметры тетрагональной структуры нанокристаллических пленок оксида палладия (II) монотонно увеличиваются с ростом температуры окисления

от  $T_{ox} = 570$  К до  $T_{ox} = 970$  К и уменьшаются при  $T_{ox} > 970$  К.

2. Показано, что искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) обусловлены, главным образом, увеличением значения параметра  $a$ .

3. На основании полученных экспериментальных и расчетных данных сделано предположение о том, что искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) обусловлены встраиванием избыточных атомов кислорода.

4. В рамках допущения о существенной доли ионной составляющей химической связи разработан методика расчета области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II).

5. На основании проведенных расчетов построена модель области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO. Показано, что область нестехиометрии является двусторонней относительно стехиометрического состава и характеризуется ретроградным видом линии солидус.

#### 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. Korotcenkov G. *Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications. Volume 1: Conventional approaches*. New York, Heidelberg Dordrecht London: Springer, New York, NY; 2013. 442 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>
2. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B*. 2005;108: 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>
3. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004X>
4. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>
5. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using

semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*. 1962;34(11): 1502–1503. <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>

6. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*. 2007;139(1): 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>

7. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2015;878: 43–53. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.02.002>

8. Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81: 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

9. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: A Review. *Sensors Actuators B*. 2019;301: 126845. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>

10. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using *p*-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B*. 2014;192: 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>

11. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>

12. García-Serrano O., López-Rodríguez C., Andraca-Adame J. A., Romero-Paredes G., Pena-Sierra R. Growth and characterization of PdO films obtained by thermal oxidation of nanometric Pd films by electroless deposition technique. *Materials Science and Engineering B*. 2010;174(1-3): 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.064>

13. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кушев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Докл. Академии наук, сер. Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>

14. Samoylov A., Ryabtsev S., Shaposhnik A., Kushev S., Soldatenko S., Ievlev V. Palladium oxide thin film for oxidizing gases detecting. In: *The 16-th International Meeting on Chemical Sensors IMCS 2016. Jeju, Jeju Island, Korea, July 10–13, 2016: Final Program & Abstracts Book*. Korea: 2016. 96 p.

15. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Real microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detecting. In: *Science and Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF-2016) Çeşme, Izmir, Turkey, September 19–23, 2016. Book of*

*Abstract: Izmir Institute of Technology*. Izmir: 2016. 44 p.

16. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>

17. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B*. 2018;255 (2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>

18. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In: *Novel nanomaterials synthesis and applications*. George Kyzas (ed.). UK, London: IntechOpen; 2018. pp. 211 – 229. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72323>

19. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах / Под ред. Лекишева Н. П. М.: Металлургия; 1996 – 2000.*

20. Самойлов А. М., Ивков С. А., Пелипенко Д. И., Шаров М. К., Цыганова В. О., Агапов Б. Л., Тутов Е. А., Вадика Р. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования. *Неорганические материалы*. 2020;56(10): 1074–1080. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100139>

21. Hammond C. *The basics of crystallography and diffraction. Fourth edition. International Union of Crystallography*. Oxford University Press; 2015. 519 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198738671.003.0009>

22. *ASTM JCPDS - International Centre for Diffraction Data*. © 1987–2009. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA.

23. Grier D., McCarthy G., North Dakota. State University, Fargo, N. Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, JCPDS-ICDD, 1991. Card no. 43-1024.

24. Kumar J., Saxena R. Formation of NaCl- and Cu<sub>2</sub>O-type oxides of platinum and palladium on carbon and alumina support films. *Journal of the Less Common Metals*. 1989;147(1): 59–71. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90148-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90148-3)

25. Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A. F. *Inorganic Chemistry. 1st English Edition*. San Diego: Academic Press; Berlin: New York: De Gruyter; 2001. 1884 p.

26. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: A Review. *Sensors and Actuators B*. 2019;301: 126–154. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>

27. Угай Я. А. *Неорганическая химия*. М.: Высшая школа; 1989. 483 с.

28. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. М. *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний, 2008, Т. 1. 601 с., Т. 2. 666 с.

29. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Угай Я. А. *Химия полупроводников*. Воронеж: Изд-во Воронежского госуниверситета; 1995. 272 с.

30. [https://www.webelements.com/palladium/atom\\_sizes.html](https://www.webelements.com/palladium/atom_sizes.html) WebElements: The periodic table on the WWW [www.webelements.com] Copyright 1993–2018 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK]. All rights reserved.

31. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

32. Emsley J. *The elements*. 3-d Edition. United Kingdom, Oxford: Clarendon Press; 1998. 298 p.

### Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., доц., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем,

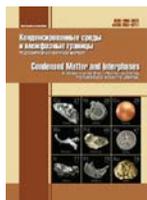
Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: samoylov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>.

Пелипенко Дмитрий Иванович, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: pelipenko.dmitry@yandex.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7698-7249>

Кураленко Наталия Сергеевна, студентка химического факультета, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nataliprosto99@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9604-1058>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 09.02.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.78

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>Новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): синтез и свойстваТ. С. Спиридонова<sup>1✉</sup>, А. А. Савина<sup>1,2</sup>, Ю. М. Кадырова<sup>1,3</sup>, Е. П. Белых<sup>3</sup>, Е. Г. Хайкина<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий,  
Большой бульвар, д.30, стр.1, Москва 121205, Российская Федерация<sup>3</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,  
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

## Аннотация

Направленным синтезом по керамической технологии получены новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) – первые представители семейства тройных молибдатов и вольфраматов  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{XO}_4)_8$ , содержащие в своем составе отличный от редкоземельного элемента трехвалентный металл. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при образовании  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$ . Проведена первичная характеристика полученных фаз и изучены их ионопроводящие свойства. Показано, что соединения плавятся инконгруэнтно, изоструктурны лантаноидсодержащим аналогам (структурный тип  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , пр. гр.  $C2/c$ ) и кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек  $a = 5.2798(1)$ ,  $b = 12.8976(4)$ ,  $c = 19.2272(5)$  Å,  $\beta = 90.978(2)^\circ$  ( $X = \text{Mo}$ ),  $a = 5.2733(2)$ ,  $b = 12.9032(4)$ ,  $c = 19.2650(6)$  Å,  $\beta = 91.512(3)^\circ$  ( $X = \text{W}$ ). При 441 °С (молибдат) и 527 °С (вольфрамат) претерпевают размытые фазовые переходы первого рода, после которых их проводимость достигает значений  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  См/см.

**Ключевые слова:** тройные молибдаты и вольфраматы, твердофазный синтез, рентгенография, термические свойства, ионная проводимость

**Благодарности:** исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН и при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-03-00533).

**Для цитирования:** Спиридонова Т. С., Савина А. А., Кадырова Ю. М., Белых Е. П., Хайкина Е. Г. Новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): синтез и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>

**For citation:** Spiridonova T. S., Savina A. A., Kadyrova Yu. M., Belykh E. P., Khaikina E. G. New compounds  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): synthesis and properties. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>

✉ Спиридонова Татьяна Сергеевна, e-mail: [spiridonova-25@mail.ru](mailto:spiridonova-25@mail.ru)

© Спиридонова Т. С., Савина А. А., Кадырова Ю. М., Белых Е. П., Хайкина Е. Г., 2021



## 1. Введение

К настоящему времени класс тройных молибдатов насчитывает более 700 представителей, характеризующихся большим стехиометрическим и структурным разнообразием, и принадлежит к наиболее динамично пополняемым группам сложнооксидных соединений, содержащих тетраэдрический анион и три различных катиона. Тройные молибдаты разновалентных металлов не только имеют высокий материаловедческий потенциал, но и благодаря широким возможностям варьирования элементного и количественного составов являются удобными модельными объектами для установления генетических взаимосвязей в ряду состав – структура – свойства вещества – свойства материалов. Значительное место среди них занимает семейство тройных молибдатов состава  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ , полученных для всех лантаноидов и иттрия, принадлежащих к структурному типу  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 2$ ) и проявляющих родство с шеелитом. Показано, что эти соединения обладают перспективными люминесцентными, генерационными свойствами [1–3], а также свойствами твердых электролитов [1, 4]. В частности, результаты исследования  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$  ( $R = \text{La, Gd, Y}$ ), допированных  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , свидетельствуют о перспективности их использования в качестве новых фото-, ИК-люминофоров и лазерных материалов [2, 5–7]. Начиная с 2009 г. стали появляться сообщения о получении тройных вольфраматов лития-бария-лантаноидов, изоформульных и изоструктурных  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{WO}_4)_8$  и представляющих, как и они, большой не только научный, но и практический интерес [8–17]. Размеры и качество выращенных кристаллов  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{WO}_4)_8$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd, Y}$ ) [9–12, 18], допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и др., позволили перейти к детальному исследованию оптико-генерационных характеристик этих новых высокоэффективных лазерных сред. Керамики  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8 \cdot \text{Eu}^{3+}$  [8] и  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{WO}_4)_8 \cdot \text{Tb}^{3+}$  [15] могут найти применение как красный и зеленый люминофоры соответственно.

В настоящей работе методом направленного синтеза по керамической технологии получены первые представители рассматриваемого семейства фаз, содержащие в своем составе отличный от редкоземельного трехвалентный элемент – тройные молибдат и вольфрамат висмута состава  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo, W}$ ), осуществлена первичная характеристика этих соединений и изучены их электрофизические свойства.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для синтеза  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo, W}$ ) служили промышленные реактивы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{XO}_3$  ( $X = \text{Mo, W}$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  («х.ч.»).  $\text{BaWO}_4$  получали отжигом стехиометрической смеси  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{WO}_3$  (600–850 °С, 70 ч),  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  – по реакции:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 = \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  (450–500 °С, 50 ч). Средний вольфрамат висмута не существует, во всяком случае, не получается твердофазным путем, о чем свидетельствуют как литературные данные [19], так и наши безуспешные попытки его синтеза. Поэтому исходным компонентом в этом случае служила оксидная смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$ .  $\text{AXO}_4$  ( $A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ ;  $X = \text{Mo, W}$ ), необходимые для изучения возможности реализации рассматриваемой структуры в тройных молибдатах и вольфраматах висмута при полной или частичной замене бария на другой двухзарядный катион, получали взаимодействием  $\text{ACo}_3$  («х.ч.» и «ч.д.а.») и  $\text{XO}_3$  по реакции  $\text{ACo}_3 + \text{XO}_3 = \text{AXO}_4 + \text{CO}_2$ . Режимы синтеза молибдатов:  $\text{Ca, Pb} - 500\text{--}650$  °С,  $\text{Sr} - 500\text{--}750$  °С,  $\text{Cd} - 450\text{--}500$  °С, время прокаливания 50–60 ч; вольфраматов:  $\text{Ca, Sr} - 600\text{--}900$  °С,  $\text{Cd} - 500\text{--}650$  °С,  $\text{Pb} - 500\text{--}750$  °С, время прокаливания 70–80 ч. Однофазность синтезированных препаратов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с базой данных ICDD PDF-2 [20].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ , вторичный монохроматор, шаг сканирования 0.02076°). Параметры элементарных ячеек поликристаллических образцов  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo, W}$ ) рассчитывали методом подбора изоструктурного соединения. Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. В качестве критерия правильности индентификации рентгенограмм применяли критерий Смита–Снайдера  $F_{30}$  [21].

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии осуществляли на синхронном термоаналитическом комплексе NETZSCH STA 449C,  $V_{\text{нагр. (охл.)}} = 10^\circ/\text{мин}$ .

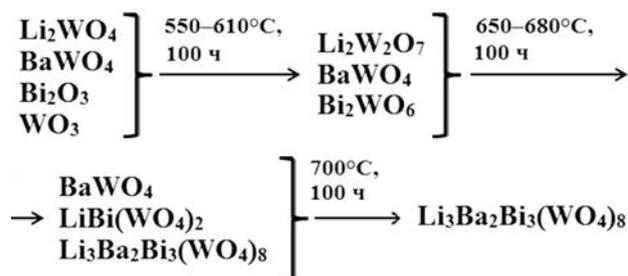
Керамические диски  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo, W}$ ) для изучения ионопроводящих свойств были приготовлены прессованием порошка при 1 кбар и спеканием при 680 ( $X = \text{Mo}$ ) или 730 °С ( $X = \text{W}$ ) в течение 4 ч. Плотность полученных таблеток составляла 90–95 % от теоретических значений. Диски имели диаметр 10 мм и толщину 1.8 мм.

Для изготовления электродов большие поверхности дисков покрывали коллоидной платиной с последующим отжигом при 660 ( $X = Mo$ ) или 710 °C ( $X = W$ ) в течение 1 ч. Комплексную электропроводность образцов определяли с помощью измерителя импеданса «Z-1500J» на выбранных частотах от 1 Гц до 1 МГц в диапазоне температур 200–650 °C ( $X = Mo$ ) и 300–700 °C ( $X = W$ ) при скоростях нагрева и охлаждения 2 град/мин.

### 3. Результаты и их обсуждение

В однофазном поликристаллическом состоянии тройной молибдат  $Li_3Ba_2Bi_3(MoO_4)_8$  синтезирован отжигом стехиометрических смесей  $Li_2MoO_4$ ,  $BaMoO_4$  и  $Bi_2(MoO_4)_3$  при 450–550 °C в течение 150 ч, аналогичный тройной вольфрамат  $Li_3Ba_2Bi_3(WO_4)_8$  – 300-часовым прокаливанием  $Li_2WO_4$ ,  $BaWO_4$ ,  $Bi_2O_3$  и  $WO_3$ , взятых в мольном соотношении 3:4:3:9, при 550–700 °C (промежуточная гомогенизация осуществлялась каждые 15–20 ч).

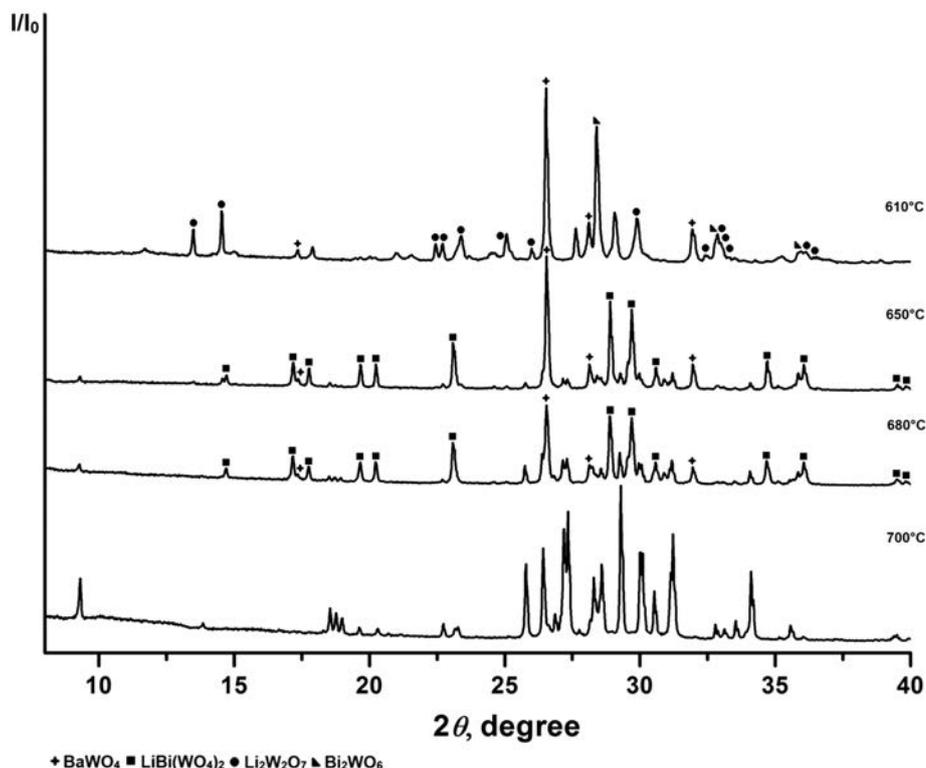
По данным РФА (рис. 1), последовательность химических превращений, протекающих при образовании  $Li_3Ba_2Bi_3(WO_4)_8$  из стехиометрической смеси оксидов и средних вольфраматов, может быть проиллюстрирована схемой [22]:



Образование  $Li_3Ba_2Bi_3(MoO_4)_8$ , скорее всего, также протекает через стадию формирования двойного соединения лития-висмута, но из-за близких температурных интервалов образования промежуточного и конечного продуктов появление в реакционных смесях  $LiBi(MoO_4)_2$  зафиксировано не было.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные соединения плавятся инконгруэнтно при 756 ( $X = Mo$ ) и 786 °C ( $X = W$ ). Рентгенографически в охлажденном плаве молибдата фиксируется присутствие  $BaMoO_4$  и  $LiBi(MoO_4)_2$ , вольфрамата – помимо  $BaWO_4$  и  $LiBi(WO_4)_2$  еще и  $Bi_2WO_6$ .

Рентгенограммы  $Li_3Ba_2Bi_3(XO_4)_8$  ( $X = Mo, W$ ) удовлетворительно индицируются в предположении изоструктурности лантаноидсодержащим аналогам (в случае молибдата  $F(30) = 217.1 (0.0035;$



**Рис. 1.** Рентгенограммы реакционной смеси  $3Li_2WO_4 + 4BaWO_4 + 3Bi_2O_3 + 9WO_3$ , последовательно отожженной при различных температурах

39), вольфрамата –  $F(30) = 162.3 (0.0047; 39)$ ). Полученные кристаллографические характеристики приведены в табл. 1, результаты индицирования  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$  – в табл. 2.

Исследована возможность реализации подобной структуры в тройных молибдатах и вольфраматах висмута при замене бария на

другой двухзарядный катион  $A^{2+}$ , однако попытки синтеза  $\text{Li}_3A_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) успехом не увенчались. При частичном замещении бария стронцием, кадмием и свинцом в однофазном состоянии получены составы  $\text{Li}_3\text{Ba}_{1.9}A_{0.1}\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$ . Предел растворимости в аналогичных вольфраматах составил менее 5 %.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ), пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 2$

Соединение	Параметры элементарной ячейки				$V, \text{Å}^3$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$	5.2798(1)	12.8976(4)	19.2272(5)	90.978(2)	1309.12
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$	5.2733(2)	12.9032(4)	19.2650(6)	91.512(3)	1310.38

**Таблица 2.** Результаты индицирования рентгенограммы  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$

$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$h$	$k$	$l$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$h$	$k$	$l$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$
9.191	31	9.6140	0	0	2	-0.014	35.032	1	2.5593	-2	0	2	-0.002
13.723	3	6.4475	0	2	0	-0.009	35.293	1	2.5410	-1	3	5	-0.004
16.539	2	5.3555	0	2	2	-0.013	35.447	16	2.5303	0	2	7	-0.006
18.163	2	4.8802	1	1	0	+0.001	35.527	1	2.5248	2	0	2	-0.008
18.417	18	4.8134	0	0	4	-0.004	35.900	2	2.4994	1	3	5	-0.003
18.637	14	4.7571	-1	1	1	-0.004	36.810	1	2.4397	2	2	0	-0.005
18.857	11	4.7021	1	1	1	-0.004	37.084	1	2.4223	-1	1	7	+0.004
19.501	5	4.5482	0	2	3	-0.010	37.322	1	2.4074	0	0	8	+0.001
20.184	5	4.3958	-1	1	2	-0.002	38.601	1	2.3305	-1	3	6	-0.014
20.592	1	4.3097	1	1	2	-0.005	38.814	1	2.3182	-1	5	0	+0.007
22.601	10	3.9309	-1	1	3	-0.003	39.056	1L	2.3044	-1	5	1	+0.000
23.032	6	3.8583	0	2	4	-0.002	39.168	2	2.2981	1	5	1	+0.000
23.148	8	3.8392	1	1	3	-0.004	39.268	3	2.2924	1	3	6	-0.006
25.650	66	3.4701	-1	1	4	+0.002	39.382	5	2.2861	2	0	4	-0.012
26.298	57	3.3861	1	1	4	-0.001	39.819	2	2.2620	2	2	3	-0.010
26.723	16	3.3332	-1	3	0	0.005	39.945	2	2.2551	0	2	8	-0.005
26.943	9	3.3065	0	2	5	-0.005	41.030	1	2.1980	-2	2	4	-0.004
27.059	86	3.2926	-1	3	1	-0.004	41.228	1	2.1879	-1	5	3	-0.006
27.219	100	3.2736	1	3	1	-0.009	41.384	2	2.1800	-1	1	8	-0.003
27.639	8	3.2248	0	4	0	-0.009	41.554	1L	2.1714	1	5	3	-0.011
28.032	11	3.1804	0	4	1	-0.009	41.879	2	2.1553	2	2	4	+0.000
28.172	51	3.1650	-1	3	2	-0.006	41.975	2	2.1506	0	6	0	+0.002
28.464	45	3.1331	1	3	2	+0.000	42.245	1L	2.1375	0	6	1	+0.006
29.167	97	3.0592	-1	1	5	-0.007	42.946	2	2.1042	1	3	7	-0.005
29.880	63	2.9878	1	1	5	-0.003	43.041	1	2.0998	0	6	2	+0.021
29.982	28	2.9779	-1	3	3	-0.002	43.083	3	2.0979	-1	5	4	-0.002
30.402	26	2.9377	1	3	3	-0.001	43.158	1	2.0944	0	4	7	+0.024
31.001	47	2.8823	0	4	3	-0.001	43.378	2	2.0843	-2	2	5	-0.001
31.097	61	2.8736	0	2	6	-0.001	44.391	25	2.0390	0	6	3	-0.003
32.998	8	2.7123	-1	1	6	+0.000	44.584	23	2.0306	0	2	9	-0.008
33.411	14	2.6797	0	4	4	-0.003	44.740	2	2.0239	2	4	1	-0.033
33.781	5	2.6512	1	1	6	-0.012	45.180	12	2.0052	-2	4	2	+0.005
33.985	61	2.6357	2	0	0	+0.000	45.395	2	1.9962	-1	5	5	+0.001

Окончание табл 2

$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$h$	$k$	$l$	$\Delta =$ $=2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	$I/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$h$	$k$	$l$	$\Delta =$ $=2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$
45.581	15	1.9885	2	4	2	+0.001	56.460	8	1.6285	-2	2	9	-0.006
45.881	3	1.9762	1	5	5	+0.009	56.557	2	1.6259	-3	3	0	-0.029
46.136	21	1.9659	-2	2	6	+0.004	56.627	11	1.6241	3	1	4	+0.009
46.190	26	1.9637	0	6	4	+0.004	56.810	4	1.6193	-2	6	3	-0.006
46.363	25	1.9568	-2	4	3	+0.003	56.869	7	1.6177	3	3	1	+0.006
46.948	22	1.9338	2	4	3	+0.001	57.142	6	1.6106	-3	3	2	+0.009
47.077	2	1.9288	0	4	8	-0.014	57.309	4	1.6063	2	6	3	+0.000
47.147	9	1.9261	0	0	10	+0.006	57.464	8	1.6024	-3	1	5	+0.002
47.311	17	1.9198	2	2	6	-0.006	57.651	4	1.5976	3	3	2	+0.003
48.018	6	1.8931	-2	4	4	+0.001	57.965	5	1.5897	2	2	9	+0.002
48.116	4	1.8895	-1	5	6	+0.000	58.112	2	1.5860	-3	3	3	-0.001
48.447	3	1.8774	0	6	5	-0.008	58.229	7	1.5831	-2	6	4	+0.013
48.680	5	1.8689	1	5	6	+0.003	58.287	14	1.5817	-1	5	9	+0.011
48.771	7	1.8657	2	4	4	+0.004	58.557	2	1.5750	-2	0	10	+0.006
49.270	11	1.8479	-2	2	7	-0.003	58.659	4	1.5725	-2	4	8	-0.007
49.347	11	1.8452	0	2	10	-0.004	58.727	4	1.5709	3	1	5	-0.013
50.249	1	1.8142	-1	3	9	-0.006	58.893	13	1.5668	2	6	4	+0.011
50.481	9	1.8064	-1	1	10	-0.003	59.043	10	1.5632	1	5	9	+0.000
50.565	10	1.8036	2	2	7	-0.005	59.148	1	1.5607	-1	3	11	+0.002
51.066	1	1.7871	1	3	9	-0.001	59.302	1	1.5570	0	2	12	-0.016
51.198	25	1.7828	-1	5	7	-0.001	59.704	2	1.5475	-3	1	6	+0.001
51.391	11	1.7765	1	1	10	-0.003	59.972	1	1.5412	2	4	8	-0.006
51.829	24	1.7625	1	5	7	+0.000	60.070	3	1.5389	0	4	11	0.008
52.069	2	1.7550	2	0	8	+0.012	60.210	3	1.5357	-1	1	12	-0.001
52.558	22	1.7398	1	7	0	-0.007	60.459	7	1.5300	-2	2	10	+0.000
52.746	8	1.7340	-1	7	1	-0.008	60.887	1	1.5202	2	6	5	+0.006
52.826	7	1.7316	1	7	1	+0.000	61.040	1	1.5168	0	6	9	-0.003
53.373	4	1.7151	-1	7	2	+0.008	61.181	2	1.5136	1	1	12	+0.001
53.558	2	1.7096	1	7	2	-0.001	62.057	7	1.4943	2	2	10	+0.013
53.665	2	1.7065	2	4	6	-0.004	62.150	1	1.4923	-2	4	9	+0.005
54.601	1	1.6794	-1	3	10	-0.007	62.274	1	1.4897	-1	5	10	-0.005
54.727	1	1.6759	1	7	3	+0.005	62.368	5	1.4876	0	8	5	-0.004
55.063	2	1.6664	-2	6	0	+0.005	62.465	1	1.4856	3	3	5	+0.000
55.270	7	1.6607	-1	1	11	-0.007	63.061	1	1.4729	1	5	10	+0.004
55.526	1	1.6536	0	4	10	0.002	63.220	1L	1.4696	2	6	6	+0.035
55.627	8	1.6509	-3	1	4	-0.012	63.908	2	1.4555	-1	3	12	+0.000
55.832	3	1.6453	-2	6	2	-0.045	64.135	1	1.4508	-3	5	1	+0.008
56.021	2	1.6402	-1	7	4	-0.030	64.475	1L	1.4440	0	2	13	+0.009
56.133	1	1.6372	2	6	2	-0.005	64.608	8	1.4414	0	8	6	+0.010
56.208	5	1.6352	1	1	11	-0.004	64.832	6	1.4369	0	4	12	+0.003

Изучены ионопроводящие свойства полученных соединений. Установлено, что  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  претерпевают фазовые превращения при 441 ( $X = \text{Mo}$ ) и 527 °C ( $X = \text{W}$ ), которые, исходя из наличия температурных гистерезисов на зависимостях  $\lg(\sigma T) - (10^3/T)$  в цикле нагревание – охлаждение, можно интерпретировать как размывые

фазовые переходы первого рода. После перехода проводимость  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$  достигает значений  $3.5 \cdot 10^{-3}$  См/см (640 °C) при  $E_a = 1.0$  эВ,  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8 - 2.7 \cdot 10^{-4}$  См/см (700 °C) при  $E_a = 0.8$  эВ. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$  в качестве примера представлена на рис. 2. На рис. 3 приведена полученная взаи-

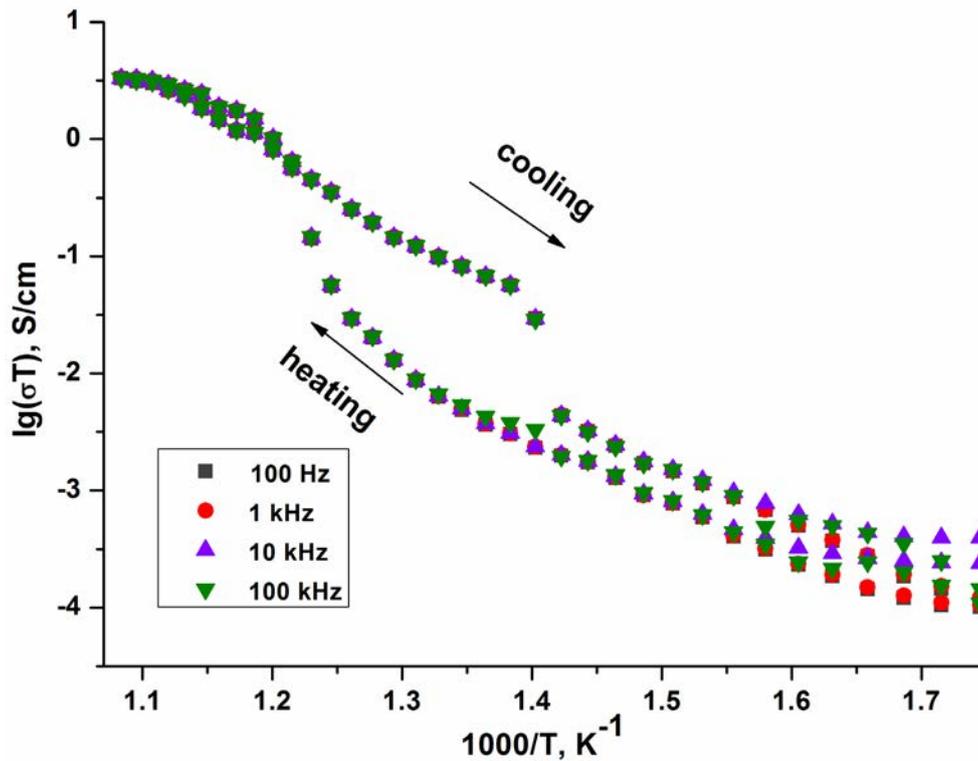


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$

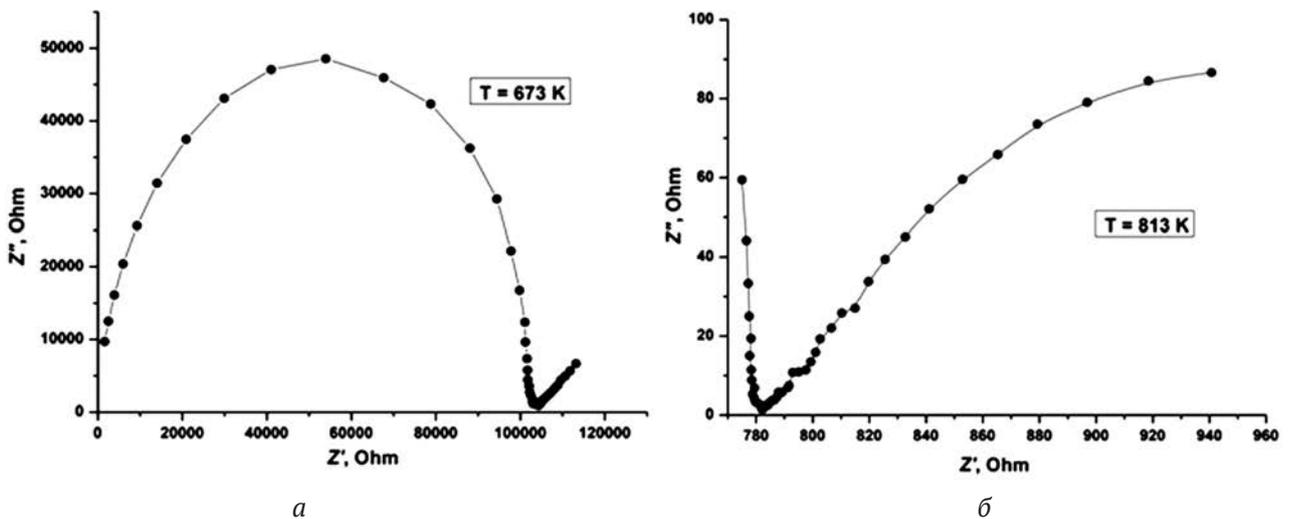


Рис. 3. Годограф импеданса  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$  при 673 К (а) и 813 К (б)

мозависимость активной и реактивной составляющих электрического импеданса для этого соединения (при температурах до и после фазового перехода), которая является типичной для ионных проводников с блокирующими электродами.

#### 4. Заключение

Таким образом, получены первые соединения семейства  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) со струк-

турой  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 2$ ), в состав которых входит отличный от редкоземельного элемента трехвалентный металл. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе тройного вольфрамата лития, бария, висмута из стехиометрической смеси средних вольфрамов и оксидов. Определены кристаллографические и термические характеристики  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo},$

W), изучены их ионопроводящие свойства. Показано, что тройные молибдаты и вольфраматы  $\text{Li}_3\text{A}_2\text{B}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $A = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$ ;  $X = \text{Mo, W}$ ) со структурой  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  не образуются.

### 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. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. *Тройные молибдаты*. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета; 2000. 298 с.

2. Кожевникова Н. М., Корсун В. П., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П. Тройные молибдаты лития, бария и редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. 1990;35(4): 835–838.

3. Хайкина Е. Г., Базарова Ж. Г., Солодовников С. Ф., Клевцова Р. Ф. Тройные молибдаты как основа новых перспективных сложнооксидных материалов. *Инженерная экология*. 2011;1: 48–54.

4. Кожевникова Н. М., Копылова О. А. Синтез и электрофизические свойства тройных молибдатов  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ ,  $R = \text{La-Lu}$ , Y. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(3): 392–396. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43809567>

5. Кожевникова Н. М. Синтез и люминесцентные свойства люминофора  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ :  $\text{Er}^{3+}$  шеелитоподобной структуры. *Неорганические материалы*. 2019;55(6): 650–654. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060095>

6. Кожевникова Н. М., Батуева С. Ю. Синтез и исследование люминесцентных свойств люминофора  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ :  $\text{Tb}^{3+}$  слоистой шеелитоподобной структуры. *Неорганические материалы*. 2019;55(11): 1230–1234. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110071>

7. Кожевникова Н. М., Батуева С. Ю. АП-конверсионный люминофор в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{BaMoO}_4-\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ , легированный эрбием. *Неорганические материалы*. 2020;56(3): 299–304. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030082>

8. Hu J., Gong X., Huang J., Chen Y., Lin Y., Luo Z., Huang Y. Near ultraviolet excited  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  red phosphors for white light emitting diodes. *Optical Materials Express*. 2016;6(1): 181–190. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000181>

9. Li H., Zhang L., Wang G. Growth, structure and spectroscopic characterization of a new laser crystals  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{WO}_4)_8$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;478: 484–488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.079>

10. Xiao B., Lin Z., Zhang L., Huang Y., Wang G. Growth, thermal and spectral properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped

and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  crystals. *PLoS ONE*. 2012;7(7): e40631. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040631>

11. Pan Y., Chen Y., Lin Y., Gong X., Huang J., Luo Z., Huang Y. Structure, spectral properties and laser performance of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  crystal. *CrystEngComm*. 2012;14: 3930. <https://doi.org/10.1039/C2CE25190F>

12. Li H., Lin Z., Zhang L., Huang Y., Wang G. Spectroscopic characteristics of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8$  crystal. *Journal of Luminescence*. 2012;132(6): 1507–1510. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.050>

13. Hu J., Gong X., Huang J., Chen Y., Lin Y., Luo Z., Huang Y. Near ultraviolet excited  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8$  red phosphors for white light emitting diodes. *Optical Materials Express*. 2016;6(1): 181. <https://doi.org/10.1364/OME.6.000181>

14. Zeng X.-L., Zhang J.-Y., Chen D.-G., Huang F. Crystal structure and spectroscopic properties of a new ternary tungstate  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ho}_3(\text{WO}_4)_8$ . *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2013;1: 33–38. Available at: [http://caod.oriprobe.com/articles/32299408/Crystal\\_Structure\\_and\\_Spectroscopic\\_Properties\\_of\\_a\\_New\\_Ternary\\_Tungst.htm](http://caod.oriprobe.com/articles/32299408/Crystal_Structure_and_Spectroscopic_Properties_of_a_New_Ternary_Tungst.htm)

15. Guo W. L., Jiao Y. T., Wang P. S., Liu Q., Liu S., Hou F. Energy transfer and spectroscopic characterization of new green emitting  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Tb}^{3+}$  phosphor. *Solid State Phenomena*. 2018;281: 686–691. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.281.686>

16. Wei B., Liu Z., Xie C., Yang S., Tang W., Gu A., Wong W.-T., Wong K.-L. Fast synthesis of red  $\text{Li}_3\text{BaSrLn}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$  phosphors for white LEDs under near-UV excitation by a microwave-assisted solid state reaction method and photoluminescence studies. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(47): 12322. <https://doi.org/10.1039/c5tc03165f>

17. Singh K., Vaidyanathan S. Synthesis and optical properties of new red emitting phosphor  $\text{Li}_3\text{BaSrGd}_3\text{Eu}_x(\text{MO}_4)_8$  for white LEDs. *Chemistry Select*. 2017;1(17): 5448–5462. <https://doi.org/10.1002/slct.201601183>

18. Li H., Wang G., Zhang L., Huang Y., Wang G. Growth and structure of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{WO}_4)_8$  crystal with a disorder structure. *CrystEngComm*. 2010;12(4): 1307–1310. <https://doi.org/10.1039/B914641E>

19. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Л.: Наука; 1986. 359 с.*

20. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 00-053-0670, 00-029-0193, 01-070-1396, 01-079-2006, 01-085-0588, 01-085-1267, 01-085-0586, 00-007-0209, 00-044-1486, 00-041-1431, 00-008-0490, 00-014-0676, 00-019-0708

21. Smith G. S., Snyder R. L.  $F_N$ : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *Journal of Applied Crystallography*. 1979;12(1): 60–65. <https://doi.org/10.1107/s002188987901178x>

22. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 00-051-1725, 01-070-0869, 00-039-0256

### Информация об авторах

*Спиридонова Татьяна Сергеевна*, ведущий инженер лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: spiridonova-25@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>.

*Савина Александра Александровна*, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ и н. с., Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.savina@skoltech.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7108-8535>.

*Кадырова Юлия Монировна*, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института

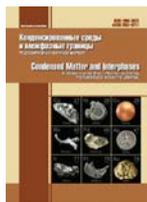
природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и старший преподаватель кафедры общей и аналитической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0106-8096>.

*Бельх Елена Петровна*, магистрант химического факультета Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: elena.belych1996@yandex.ru

*Хайкина Елена Григорьевна*, д. х. н., заведующий лабораторией оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) и профессор кафедры неорганической и органической химии химического факультета Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: egkha@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2482-9297>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 24.12.2020; одобрена после рецензирования 15.01.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



## Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

УДК 541.123.3

### Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол – н-алкилбензолы

Ю. К. Сунцов<sup>✉</sup>, Н. С. Сунцова

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

#### Аннотация

Методы теоретического описания закономерностей изменения термодинамических свойств в зависимости от состава и структуры компонентов растворов являются приоритетным направлением развития теории растворов. Рассматриваемая статья посвящена установлению взаимосвязей «термодинамические свойства – состав растворов – структура компонентов». Изучение термодинамических свойств бинарных растворов, образованных общим растворителем (этилбензолом), и веществами гомологического ряда н-алкилбензолов способствует установлению указанных выше взаимосвязей. При производстве этилбензола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные н-алкилбензолами. Алкилбензолы широко используются в различных областях науки и химической технологии в качестве растворителей, экстрагентов, пластификаторов.

Эбулиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов четырёх бинарных систем, образованных этилбензолом и н-алкилбензолами. По построенным изотермам давления насыщенного пара растворов рассчитаны составы равновесных паровых фаз бинарных систем. Расчёт составов паровых фаз растворов систем производили численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема – Маргулеса методом Рунге-Кутты. Полученные данные по равновесию жидкость-пар послужили основой для расчётов термодинамических функций растворов систем. Рассчитаны энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии испарения и смешения, внутренняя энергия и энтропия растворов. Расчёты термодинамических свойств растворов производились в сравнении, с использованием двух стандартов: идеального раствора и идеального газа.

Установлено, что значения энергии Гельмгольца линейно зависят от молярной массы вещества (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) в гомологическом ряду н-алкилбензолов. Возрастание значений энергии Гельмгольца для н-алкилбензолов в гомологическом ряду связано с линейным увеличением мольных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости. Для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных этилбензолом и н-алкилбензолами, энергия Гельмгольца линейно зависит от молярной массы (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) н-алкилбензола в гомологическом ряду. Получено уравнение, позволяющее с высокой точностью прогнозировать термодинамические свойства растворов бинарных систем. Уравнение интенсифицирует процесс исследования фазовых равновесий жидкость-пар и термодинамических свойств растворов бинарных систем в 300 раз. Установленные закономерности подтверждают гипотезу об аддитивном вкладе функциональных групп в термодинамические свойства растворов. Эта гипотеза лежит в основе статистической теории групповых моделей растворов. Установленные в статье термодинамические закономерности могут быть использованы и при решении широкого круга технологических задач в химической промышленности.

**Ключевые слова:** растворы бинарных систем, фазовые равновесия жидкость-пар, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии испарения и смешения, внутренняя энергия и энтропия растворов

✉ Сунцов Юрий Константинович, e-mail: [jsyntsov@mail.ru](mailto:jsyntsov@mail.ru)

© Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Для цитирования:** Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол- *n*-алкилбензолы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

**For citation:** Suntsov Yu. K., Suntsova N. S. Vapour-liquid phase equilibria and thermodynamic properties of solutions of the ethylbenzene and *n*-alkylbenzenes binary systems. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

## 1. Введение

Для установления связи термодинамических свойств с молярными характеристиками и концентрацией компонентов растворов наибольшей ценностью обладают данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда [1]. Существующие методы расчёта свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [2]. При производстве этилбензола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные *n*-алкилбензолами [3, 4]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования в основном проводились в технологических целях. При различных температурах нами исследованы фазовые равновесия жидкость-пар и объёмные свойства растворов бинарных систем, образованных этилбензолом (общий растворитель) и: бензолом, толуолом, *n*-пропил бензолом, *n*-бутил бензолом (вторые компоненты растворов). В этой работе реализована попытка по установлению взаимосвязи значений энергии Гельмгольца с составом и молярной массой компонентов растворов систем этилбензол - *n*-алкил бензолы. Ранее эта взаимосвязь была установлена для растворов 160 бинарных систем, образованных веществами различных классов органических соединений.

## 2. Методика эксперимента

Бензол и этилбензол – марки «х.ч.», толуол марки «о.с.ч.», *n*-пропил бензол и *n*-бутил бензол – фирмы «Merk» марки «for synthesis»

очищались методами [5] и перегонялись без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [6], при этом содержание воды в реактивах не превышало 0.01 %. Физические константы очищенных веществ, приведённые в табл. 1, удовлетворительно совпадают с литературными данными [7, 8, 9]. Давление насыщенного пара (*P*) измерялось при температуре кипения жидкости (*T*) в эбуллиометрах Свентославского. Постоянство давления в системе поддерживалось изодромным регулятором с точностью  $\pm 6.6$  Н/м<sup>2</sup>. Давление насыщенного пара растворов измерялось ртутным манометром с применением катетометра В-630 ГОСТ 15150-69 с точностью  $\pm 6.6$  Н/м<sup>2</sup>; а атмосферное давление – ртутным барометром первого класса с той же точностью. Измерение плотности растворов производилось пикнометрами Оствальда с точностью  $\pm 0.1$  кг/м<sup>3</sup>[10].

## 3. Результаты и их обсуждение

Построенные на основе экспериментальных  $P=f(T)$  данных изотермы давления насыщенного пара  $P=f(x)$  растворов послужили основой для расчёта составов равновесных паровых фаз систем. Ранее было установлено, что при пониженных давлениях паровая фаза растворов систем подчиняется законам идеального газа с точностью проведенного нами эксперимента [11]. Составы равновесных паровых фаз растворов систем рассчитывались численным интегрированием

**Таблица 1.** Свойства очищенных веществ

Вещество	Экспериментальные данные			Литературные данные		
	$\rho_4^{20}$	<i>T</i> , К	$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$ ,	<i>T</i> , К	$n_D^{20}$
бензол	0.8789	353.3	1.5008	0.8790	353.25	1.5011
толуол	0.8671	383.8	1.4965	0.8669	383.77	1.4969 1.4961
этилбензол	0.8672	409.4	1.4959	0.8671	409.3	1.4959
<i>n</i> -пропилбензол	0.8620	432.3	1.4916	0.8619	432.4	1.4920
<i>n</i> -бутилбензол	0.8613	456.4	1.4898	0.8609	456.4	1.4898

Обозначения:  $\rho_4^{20}$  – плотность г/см<sup>3</sup>, *T* – температура кипения К при нормальном давлении,  $n_D$  – показатель преломления при *T* = 293 К.

ем на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулеса, которое при  $T = \text{const}$  и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [11]:

$$dy = y(1 - y)dP / (y - x)P, \quad (1)$$

где  $x, y$  – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре;  $P$  – давление насыщенного пара бинарного раствора. Анализ составов равновесных паровых фаз растворов показывает, что растворы систем этилбензол – *n*-алкилбензолы обладают отрицательными отклонениями от идеального состояния. Концентрация толуола

в паровой фазе систем возрастает при увеличении молярной массы второго компонента раствора (табл. 2). При ректификации растворов систем концентрация этилбензола в паровой фазе систем больше, чем концентрации пропил- и бутил бензола, и меньше, чем концентрация молекул бензола и толуола. Повышение температуры (давления) увеличивает концентрацию этилбензола в паровой фазе растворов систем этилбензол–бензол и этилбензол–толуол. Наоборот, для растворов этилбензол – пропил бензол и этилбензол – бутил бензол, повышение темпера-

**Таблица 2.** Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов систем этилбензол–*n*-алкил бензолы при  $T = 353 \text{ K}$

Параметр	этилбензол – бензол										
	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
$x$	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
$y$	1	0.6102	0.4064	0.2833	0.2011	0.1424	0.0986	0.0648	0.0381	0.0168	0
$P$	16.75	24.52	32.65	40.88	49.20	57.62	66.14	74.75	83.46	92.27	101.00
$V$	130.5	127.0	123.5	120.0	116.5	113.0	109.5	106.0	102.5	99.0	96.0
$G^e$	0.00	-36.50	-47.70	-55.40	-60.20	-62.00	-60.70	-55.50	-45.30	-28.10	0.00
$H^e$	0.000	-2.097	-2.912	-3.135	-3.038	-2.746	-2.329	-1.825	-1.259	-0.647	0.000
$S^e$	0.00	-5.84	-8.11	-8.72	-8.43	-7.60	-6.42	-5.01	-3.44	-1.75	0.00
$H$	39.53	36.11	34.47	33.41	32.68	32.14	31.72	31.40	31.13	30.91	30.72
$U^r$	36.60	35.25	34.40	33.56	32.73	31.89	31.06	30.24	29.41	28.59	27.80
$A^r$	18.21	17.80	17.37	16.93	16.50	16.06	15.62	15.19	14.75	14.30	13.85
$S^r$	50.69	49.43	48.26	47.11	45.98	44.85	43.74	42.64	41.55	40.48	39.51
	этилбензол – толуол										
$y$	1	0.7942	0.6305	0.4976	0.3878	0.2957	0.2175	0.1506	0.0929	0.0429	0
$P$	16.66	18.83	21.07	23.32	25.60	27.90	30.24	32.58	34.96	37.36	39.69
$V$	130.5	128.8	127.1	125.5	123.8	122.1	120.4	118.8	117.1	115.4	113.7
$G^e$	0.00	-15.00	-20.40	-24.40	-27.00	-27.90	-27.00	-23.90	-18.20	-9.00	0.00
$H^e$	0.000	-0.211	-0.581	-0.994	-1.365	-1.620	-1.699	-1.557	-1.176	-0.587	0.000
$S^e$	0.00	-0.56	-1.59	-2.75	-3.79	-4.51	-4.74	-4.34	-3.28	-1.64	0.00
$H$	39.53	38.95	38.22	37.44	36.71	36.08	35.64	35.42	35.43	35.66	35.88
$U^r$	36.60	36.02	35.29	34.51	33.77	33.15	32.71	32.48	32.50	32.72	32.95
$A^r$	18.21	18.03	17.82	17.60	17.39	17.18	16.96	16.75	16.53	16.30	16.09
$S^r$	52.01	50.95	49.47	47.87	46.38	45.23	44.59	44.57	45.23	46.50	47.74
	этилбензол – <i>n</i> -пропилбензол										
$y$	1.0000	0.9540	0.9003	0.8385	0.7673	0.6851	0.5898	0.4783	0.3468	0.1897	0.0000
$P$	16.66	15.67	14.72	13.77	12.85	11.93	11.04	10.16	9.293	8.426	7.621
$V$	130.5	132.3	134.1	135.8	137.6	139.4	141.1	142.9	144.6	146.4	148.2
$G^e$	0.00	-35.30	-50.60	-59.30	-62.80	-62.20	-57.80	-50.30	-39.70	-26.40	0.00
$H^e$	0.000	-0.703	-0.834	-0.887	-0.960	-1.033	-1.054	-0.972	-0.758	-0.411	0.000
$S^e$	0.00	-1.89	-2.22	-2.34	-2.54	-2.75	-2.82	-2.61	-2.04	-1.09	0.00
$H$	39.53	39.85	40.22	40.69	41.04	41.10	41.18	41.19	41.28	42.06	44.02
$U^r$	36.60	36.92	37.29	37.76	38.11	38.17	38.25	38.26	38.34	39.13	41.08
$A^r$	18.21	18.44	18.64	18.84	19.04	19.23	19.42	19.61	19.79	19.98	20.15
$S^r$	52.04	52.32	52.79	53.56	54.17	54.11	53.34	52.38	52.26	54.22	59.26

**Окончание табл. 2**

	этилбензол – н-бутилбензол										
<i>y</i>	1.0000	0.9830	0.9618	0.9355	0.9022	0.8591	0.8015	0.7207	0.5996	0.3984	0.0000
<i>P</i>	16.66	15.24	13.76	12.32	10.91	9.53	8.19	6.87	5.59	4.33	3.18
<i>V</i>	130.5	134.0	137.5	140.9	144.4	147.9	151.4	154.9	158.4	161.8	165.3
<i>G<sup>e</sup></i>	0.00	-57.10	-83.90	-97.00	-100.60	-96.70	-86.70	-71.50	-51.60	-27.60	0.00
<i>H<sup>e</sup></i>	0.000	-0.810	-1.259	-1.510	-1.609	-1.584	-1.451	-1.225	-0.917	-0.533	0.000
<i>S<sup>e</sup></i>	0.00	-2.13	-3.33	-4.00	-4.27	-4.21	-3.87	-3.27	-2.45	-1.43	0.00
<i>H</i>	39.53	39.05	39.41	39.97	40.69	41.53	42.48	43.52	44.64	45.84	47.18
<i>U<sup>r</sup></i>	36.60	36.95	37.23	37.59	38.07	38.73	39.61	40.77	42.28	44.22	46.68
<i>A<sup>r</sup></i>	18.21	18.69	19.13	19.57	19.99	20.41	20.83	21.24	21.65	22.06	22.40
<i>S<sup>r</sup></i>	52.05	51.71	51.23	51.03	51.19	51.87	53.19	55.30	58.42	62.74	68.74

Обозначения: *x* и *y* – мол. доли этилбензола в жидкой и паровой фазе систем соответственно (*x* – относится к растворам всех систем); *P* – давление насыщенного пара растворов (кПа); *V* – мольный объём растворов (см<sup>3</sup>/моль); *G<sup>e</sup>* – избыточная энергия Гиббса Дж×моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>; *H<sup>e</sup>* – избыточная энтальпия растворов (кДж·моль<sup>-1</sup>); *S<sup>e</sup>* – избыточная энтропия растворов (Дж×моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>); *H* – энтальпия испарения растворов (кДж·моль<sup>-1</sup>); *U<sup>r</sup>* – внутренняя энергия (кДж·моль<sup>-1</sup>); *A<sup>r</sup>* – энергия Гельмгольца растворов (кДж·моль<sup>-1</sup>); *S<sup>r</sup>* – энтропия растворов (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>)

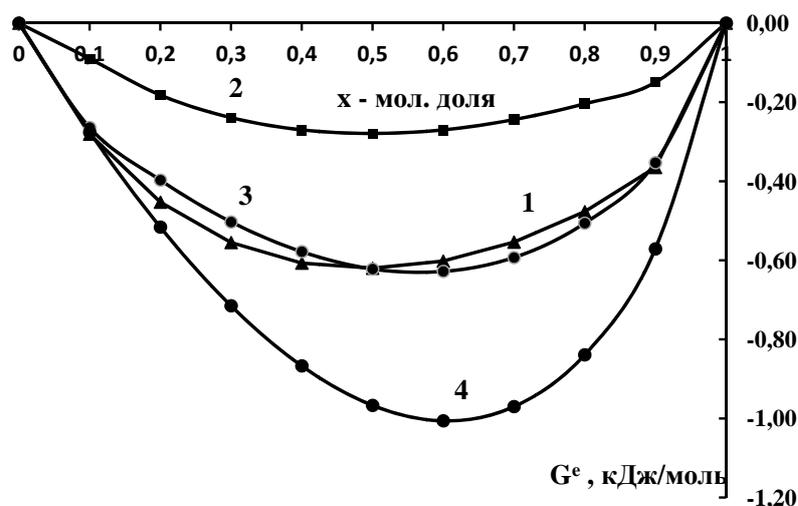
туры уменьшает концентрацию этилбензола в паровой фазе, так как этилбензол обладает меньшей энтальпией испарения. Отмеченные смещения равновесия паровой фаз систем согласуются с законами Коновалова и Вревского [12]. На основе полученных *P-X-Y-T* данных по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) и избыточных химических потенциалов компонентов в смесях ( $\mu_i^e$ ), а также значения избыточной энергии Гиббса (*G<sup>e</sup>*) растворов систем [1,12]:

$$\gamma_i = Py_i / P_i^0 x_i, \tag{2}$$

$$\mu_i^e = RT \ln \gamma_i, \tag{3}$$

$$G^e = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \tag{4}$$

где  $x_i, y_i$  – концентрация *i*-компонента в жидкой и паровой фазе раствора; *P, P<sub>i</sub><sup>0</sup>* – соответственно, давление насыщенного пара раствора и чистого *i*-компонента; *R* – универсальная газовая постоянная; *T, К*. Результаты расчётов показывают, что для компонентов растворов значения  $\gamma_i < 1$ ,  $\mu_i^e < 0$  во всем интервале концентраций. Увеличение молекулярной массы второго компонента растворов связано с появлением альтернации отрицательных отклонений свойств систем. Абсолютные значения избыточной энергии Гиббса (*G<sup>e</sup>* < 0) уменьшаются в ряду растворов этилбензол-бензол, этилбензол-толуол и вновь возрастают для растворов этилбензол-н-пропилбензол, этилбензол-н-бутилбензол (рис. 1). Энтальпии смешения (избыточные энтальпии)



**Рис. 1.** Зависимость избыточной энергии Гиббса (*G<sup>e</sup>*) от состава растворов систем при *T* = 353 К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол - этилбензол; 3 – этилбензол - н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; *x* – концентрация этилбензола

растворов ( $H^e$ ) рассчитывались по уравнению (5) с использованием экспериментальных и литературных данных [7, 9, 13]:

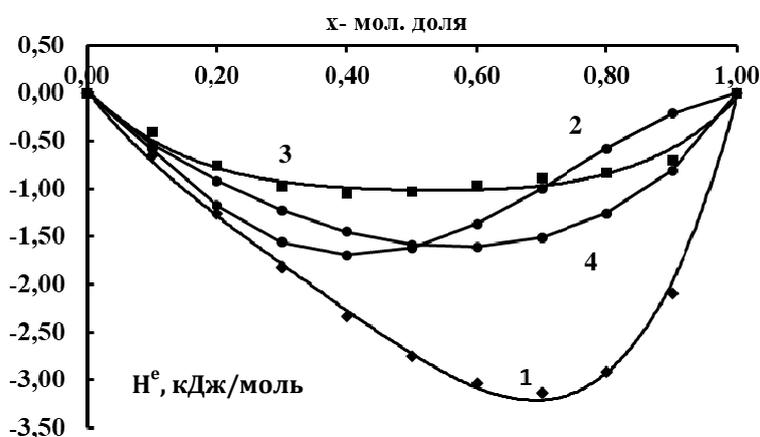
$$H^e = -RT^2 \left[ x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1-x_1) \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (5)$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  – коэффициенты активности этилбензола и *n*-алкилбензола соответственно,  $x_1$  – мольная доля этилбензола в смеси,  $R$  – газовая постоянная. Энтальпию испарения растворов систем ( $H_x$ ) рассчитывали по уравнению (6):

$$H_x = H_1^0 x_1 + H_2^0 (1-x_1) + H^e, \quad (6)$$

где  $H_1^0, H_2^0$  – энтальпии испарения чистых компонентов,  $H^e$  – избыточная энтальпия раствора,  $x_1$  – мольная доля этилбензола в растворе [13, 14]. В растворах систем при смешении компонентов наблюдаются экзотермические тепловые эффекты ( $H^e < 0$ ), величина которых также альтернирует с возрастанием молярной массы второго компонента (рис. 2). Значения избыточной энтропии растворов систем ( $S^e$ ) рассчитывались по уравнению Гиббса. Анализом полученных данных установлено, что концентрационная зависимость избыточной энтропии  $S^e = f(x)$  растворов симбатно повторяет ход изотермы  $H^e = f(x)$  (табл. 2). Это может быть объяснено близостью механизмов структурирования растворов систем, характеризующихся корреляционными функциями распределения [15, 16]. Преобладание энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над её энтропийной составляющей обуславливает отрицательные отклонения свойств ( $G^e < 0$ ) растворов систем (табл. 2). Значения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий раство-

ров (рассчитанных с использованием стандарта идеального раствора) не удалось связать уравнением с молярной массой и составом компонентов растворов. Отсчет свойств растворов от свойств идеальных растворов затрудняет оценку межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворах. Отметим, что в чистых жидкостях ММВ имеет иногда более сложный характер, чем в растворах [15, 16]. Использованный Льюисом выбор стандартного состояния делает малочувствительным оценку ММВ в растворах. Например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса:  $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{жид}} = 0$ . Раковский еще в 1935 г. писал, что «путь школы Льюиса практически полезен, но он стал довлеть над исследователями, заслоняя от них теоретическую сторону термодинамики» [17]. Ряд исследователей (Белл и Гетти, Гиршвельдер, Кертис и Берд, Никольский, Раулинсон) обращали внимание на недостаточность формального описания термодинамических свойств растворов, например [18, 19, 20]. Работы этих и других учёных содержат интересные попытки по учету вкладов межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций растворов. Возможность построения на этой основе общего подхода к оценке вкладов ММВ в термодинамические функции рассмотрена Рудаковым и автором работ, например [13, 21–24]. Известно, что законы термодинамики не содержат понятия о взаимодействии. Эти понятия вносятся со стороны. Используя статистические методы, уравнения состояния, механические аналогии, можно составить представление о взаимодействии молекул и оценить его вклад в термодинамические



**Рис. 2.** Зависимость избыточной энтальпии ( $H^e$ ) от состава растворов систем при  $T = 353$  К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – *n*-пропилбензол; 4 – этилбензол – *n*-бутилбензол;  $x$  – концентрация этилбензола

величины. Обычно энергия межмолекулярного взаимодействия определяется как работа разделения молекул на бесконечное расстояние. Однако возможно и другое решение задачи – изолирование молекул от взаимодействия друг с другом путём наложения внешнего энергетического поля при сохранении расстояния между ними. Если энергии «изолированных» и «разделенных» молекул равны, то на отключение межмолекулярного взаимодействия в обоих случаях затрачивается одинаковая работа. В термодинамической системе результаты расчетов зависят также от способа проведения процесса: отключается ли межмолекулярное взаимодействие путем расширения системы до объема  $V \rightarrow \infty$ , или при  $V = \text{const}$ . Число возможностей проведения процесса увеличивается неограниченно, если принять во внимание промежуточные случаи (между  $V \rightarrow \infty$  и  $V = \text{const}$ ), а также случаи различного теплового обмена с окружающей средой. Недостаточно сказать, что стандартная система без межмолекулярного взаимодействия – идеальный газ, необходимо точно определить его состояние. Прежде всего, необходимо исключить работу против любых сил, кроме межмолекулярного взаимодействия, что ведет к условию  $V = \text{const}$ . Далее возможны два варианта: 1) адиабатический вариант,  $S = \text{const}$ ; 2) изотермический вариант ( $T = \text{const}$ ) – когда энтропия системы меняется за счет межмолекулярного взаимодействия, но не температуры. Эти соображения объясняют необходимость проведения процесса при условии  $V, T = \text{const}$ . Примем два положения: первое – определяет стандартное состояние системы; второе – вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций жидкой системы.

1. Стандартное состояние системы без межмолекулярного взаимодействия при любых степенях сжатия – идеальный газ, взятый при температуре ( $T$ ), объеме ( $V$ ) и составе реальной жидкости.

2. Вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции определяются как разность значений этой функции для стандартной и реальной жидкой систем:

$$F^r = F^* - F, \quad (7)$$

где  $F^r$  – вклад межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции,  $F$  – в реальном состоянии;  $F^*$  – в состоянии идеального газа, используемого в качестве стан-

дартного состояния системы. Вычитание  $F^r - F$  обеспечивает положительные значения  $F^r$ . Отметим, что при включении межмолекулярного взаимодействия в жидкости, знак  $F^r$  изменится.

Рассмотрим бинарный жидкий раствор при температуре ( $T$ ), находящийся в равновесии с насыщенным паром при давлении ( $P$ ). Мольная энергия Гельмгольца для бинарного раствора ( $A$ ) определяется как:

$$A = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 - PV, \quad (8)$$

где  $x_1$  and  $x_2$  – мольные доли;  $\mu_1$  and  $\mu_2$  – химические потенциалы компонентов в растворе;  $P, V$  – давление насыщенного пара и мольный объем раствора. Для химического потенциала компонента в растворе имеем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{p}_i, \quad (9)$$

где  $\mu_i^0$  – функция, зависящая только от температуры;  $\bar{p}_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в растворе. Поскольку абсолютные значения энергии Гельмгольца неизвестны, берем как стандартное состояние системы смесь идеальных газов той же концентрации, что и жидкий бинарный раствор, при той же температуре ( $T$ ) и с тем же мольным объемом ( $V$ ). Давление в этом стандартном состоянии определяется как  $P^* = RT/V$ , а мольная энергия Гельмгольца ( $A^*$ ):

$$A^* = x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^* - RT, \quad (10)$$

где  $\mu_1^*; \mu_2^*$  – химические потенциалы 1 и 2 компонентов в стандартном состоянии смеси;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Для химического потенциала компонента в стандартном состоянии идеального газа имеем:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(x_i P^*), \quad (11)$$

Поскольку  $P^* = RT/V$ , уравнение (11) преобразуется к виду:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i RT}{V}. \quad (12)$$

Определим вклад (ММВ) в изменение мольной энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) как разность её значений в стандартном состоянии системы и реальном её состояниях:

$$A^r = A^* - A = x_1(\mu_1^* - \mu_1) + x_2(\mu_2^* - \mu_2) - RT + PV. \quad (13)$$

Подставляя в уравнение (13) выражения для химических потенциалов (9, 12) и после деления на  $RT$  (что делает уравнение безразмерным), получили:

$$\frac{A^r}{RT} = x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} - 1 + \frac{PV}{RT}, \quad (14)$$

где  $\bar{p}_1, \bar{p}_2$  – парциальные давления 1 и 2 компонентов раствора. В предельных случаях для чистых  $x_1 = 1$  ( $x_2 = 0$ ) и  $x_2 = 1$  ( $x_1 = 0$ ) компонентов имеем:

$$\begin{aligned} \frac{A_1^r}{RT} &= \ln \frac{RT}{P_1 V_1} - 1 + \frac{P_1 V_1}{RT}, \\ \frac{A_2^r}{RT} &= \ln \frac{RT}{P_2 V_2} - 1 + \frac{P_2 V_2}{RT}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $P_1, P_2, V_1, V_2$  – давления и мольные объёмы соответственно 1 и 2 чистых компонентов при  $T$ .

Определим избыточную безразмерную молярную энергию Гельмгольца как:

$$\frac{A^e}{RT} \equiv \frac{A^r}{RT} - x_1 \frac{A_1^r}{RT} - x_2 \frac{A_2^r}{RT}. \quad (16)$$

Уравнение (16) при объединении с уравнениями (14,15), учитывая, что выражение для коэффициента активности компонента раствора определяется как  $\gamma_i = P_{y_i} / P_i^0 x_i$ , преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{A^e}{RT} &= x_1 \ln \frac{1}{\gamma_1} + x_2 \ln \frac{1}{\gamma_2} + x_1 \ln \frac{V_1}{V} + \\ &+ x_2 \ln \frac{V_2}{V} + \frac{PV - x_1 P_1 V_1 - x_2 P_2 V_2}{RT}. \end{aligned} \quad (17)$$

Представим два соотношения избыточной энергии Гиббса ( $G^e$ ) и мольного объёма ( $V^e$ ) для бинарного раствора:

$$G^e = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (18)$$

$$V^e = V - x_1 V_1 + x_2 V_2. \quad (19)$$

С учётом соотношений (18,19) уравнение (17) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{A^e}{RT} &= \frac{G^e}{RT} - \ln(V^e + x_1 V_1 + x_2 V_2) + x_1 \ln V_1 + \\ &+ x_2 \ln V_2 + \frac{PV^e + x_1 V_1(P - P_1) + x_2 V_2(P - P_2)}{RT}. \end{aligned} \quad (20)$$

Уравнение (20) устанавливает связь между значениями избыточных величин энергии Гиббса ( $G^e$  – рассчитанной по стандарту идеального раствора) и энергии Гельмгольца ( $A^e$  – рассчитанной с использованием стандартного состояния идеального газа). Используя известные термодинамические соотношения для внутренней энергии ( $U^r$ ) и энтропии ( $S^r$ ), имеем [1, 12]:

$$S^r = - \left( \frac{\partial A^r}{\partial T} \right)_{V,X}, \quad (21)$$

$$U^r = -T^2 \left( \frac{\partial (A^r / T)}{\partial T} \right)_{V,X}. \quad (22)$$

После дифференцирования и преобразования для бинарного раствора получили:

$$S^r = \frac{H}{T} - R \left( x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} \right), \quad (23)$$

$$U^r = H - RT + PV, \quad (24)$$

где  $\bar{p}_1, \bar{p}_2$  – парциальные давления 1 и 2 компонентов раствора;  $H, V, P$  – мольная энтальпия испарения, мольный объём и давление насыщенного пара раствора состава  $x_i$  мольных долей. Значения функций связаны между собой уравнением Гиббса–Гельмгольца:  $A^r = U^r - TS^r$ .

Корреляционным анализом установлено, что значения  $A^r$  для *n*-алкил бензолов линейно зависят от молярной массы вещества в гомологическом ряду:

$$A^r = 151.5M + 2065, R = 0.9993, \quad (25)$$

где  $M$  – молярная масса *n*-алкилбензола.  $R$  – коэффициент корреляции. Уравнение (25) описывает энергию Гельмгольца  $A^r$  *n*-алкил бензолов при  $T = 353.15$  К с точностью  $\pm 50$  Дж/моль. Линейная зависимость значений энергии Гельмгольца от молекулярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду может быть объяснена «подобием» молекулярно-статистической структуры жидких *n*-алкил бензолов, характеризуемой корреляционными функциями распределения [16]. Если такое «подобие структур» существует, то увеличение размеров молекул *n*-алкил бензолов должно сказываться на уменьшении плотности жидкости, что согласуется с возрастанием мольного объёма ( $V$ ) *n*-алкил бензолов (табл. 2). Возрастание значений энергии Гельмгольца  $A^r$  [Дж/моль] затрудняет переход молекул из жидкости в паровую фазу систем и уменьшает по экспоненциальной зависимости давление насыщенного пара *n*-алкил бензолов ( $P, \text{Н/м}^2$ ):

$$A^r = -2468.4 \ln P + 42255, R = 0.9998. \quad (26)$$

Анализом установлено, что мольные объёмы *n*-алкил бензолов ( $V, \text{м}^3/\text{моль}$ ) линейно зависят от значений  $A^r$  [Дж/моль] *n*-алкил бензолов в гомологическом ряду:

$$A^r = 121.8 \cdot 10^6 V + 2229, R = 0.9992. \quad (27)$$

Уравнения (25-27) могут быть использованы для прогнозирования свойств веществ в гомологическом ряду н-алкил бензолов. По уравнениям (14,23,24) рассчитаны значения  $A^r, U^r, S^r$  растворов систем (табл. 2). Значения внутренней энергии  $U^r$ , характеризующую полную меру энергетических затрат на отключение ММВ в растворах, возрастают при увеличении молекулярной массы н-алкилбензола в гомологическом ряду н-алкил бензолов. Это может быть объяснено усилением роли молекул второго компонента в ММВ растворов систем (рис. 3). Рассчитанные по уравнению Гельмгольца значения энтропии растворов  $S^r$  также возрастают с увеличением молекулярной массы н-алкилбензола (табл. 2). Отметим, что для растворов систем этилбензол – н-алкил бензол (как и в случае ранее изученных

растворов систем: бензол – н- алкил бензолы, толуол – н-алкил бензолы, н-бутил бензол- н-алкил бензолы, этанол – н-алкилэтанаты, этанол – н-алкилпропаноаты, этанол – н-алкилбутаноаты, н-пропанол – н-алкил этаноаты, н-пропанолом, н-бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов; изопропанолом, изобутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов) наблюдается симбатный ход изотерм  $U^r = f(X)$  и  $S^r = f(X)$  [21–26]. Значения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) для растворов систем также возрастают с увеличением молекулярной массы н-алкилбензола (рис. 4). Возрастание значений энергии Гельмгольца, характеризующей ММВ, закономерно уменьшает давление насыщенного пара растворов бинарных систем (табл. 2). Анализом полученных дан-

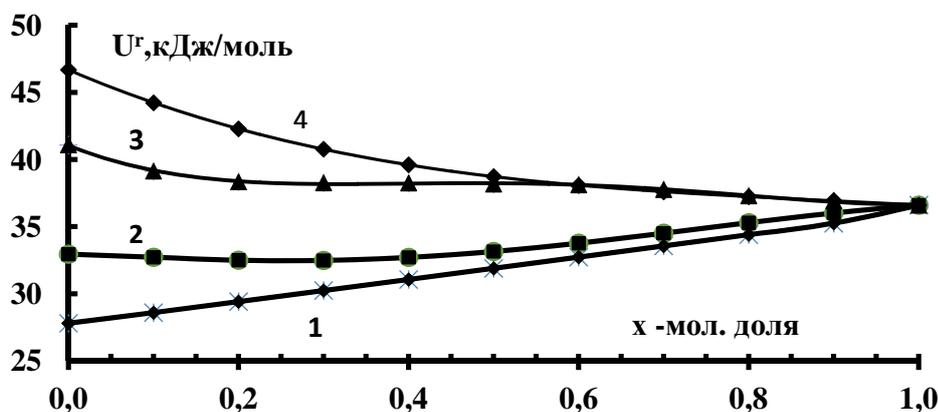


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии растворов ( $U^r$ ) от состава систем при  $T = 353$  К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол;  $x$  – концентрация этилбензола

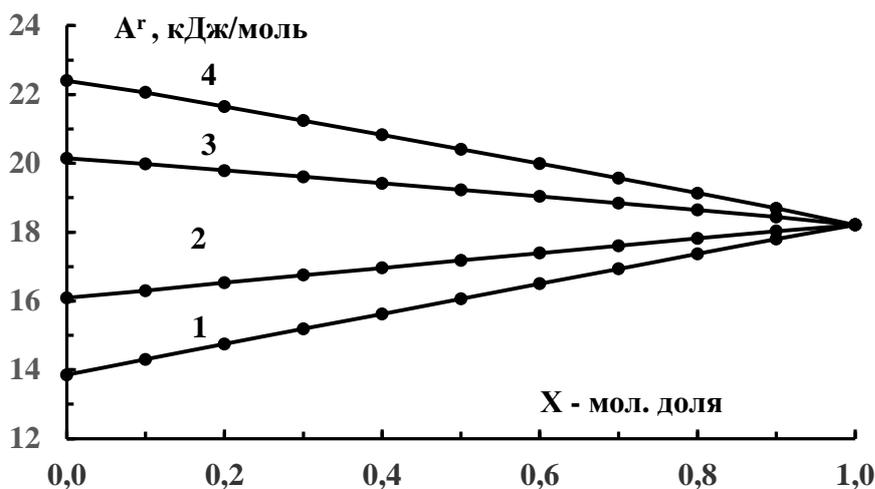


Рис. 4 Зависимость энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) от состава систем при  $T = 353$  К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол;  $x$  – концентрация этилбензола

ных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций ( $x_1 = \text{const}$ ) энергия Гельмгольца ( $A^r$ ) линейно зависит от молярной массы ( $M$ ) *n*-алкил бензола:  $A^r = k_i M + b_i$  (рис. 5). Значения коэффициентов  $k_i$  и  $b_i$  изотерм  $A^r = k_i M + b_i$  в свою очередь оказались линейно зависящими от состава систем. Установленные закономерности позволили предложить уравнение вида:

$$A^r = (-0.1500X + 0.1513)M + 16.06X + 2.070, \quad (28)$$

где:  $x$  – мольная доля этилбензола (общий растворитель) в бинарном растворе;  $M$  – молярная масса *n*-алкилбензола. Уравнение (28) описывает энергию Гельмгольца ( $A^r$ , кДж/моль) растворов систем при  $T = 353$  К с точностью  $\pm 50$  Дж/моль. Установленная закономерность изменения энергии Гельмгольца для растворов систем постоянного мольного состава (в случае чистых компонентов, условие  $x = 0$ ) может быть объяснена «близостью» молекулярно-статистической структуры таких растворов [16].

Выше были рассмотрены термодинамические функции, характеризующие межмолекулярное взаимодействие одновременно всех молекул в растворе. Рассмотрим функцию, характеризующие взаимодействие одной молекулы с остальными молекулами. Парциальной мольной энергией Гельмгольца является производная при  $T, P = \text{const}$ :

$$\bar{A}_i^r = \left( \frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,P}. \quad (29)$$

С учетом уравнения Гиббса:

$$x_1 RT d \ln \bar{p}_1 + x_2 RT d \ln \bar{p}_2 - V dP = 0, \quad (30)$$

где  $\bar{p}_1, \bar{p}_2$  – парциальные давления 1 и 2 компонентов в растворе состава  $x_1$  мольных долей 1 компонента. После преобразования для бинарного раствора состава  $x_1$  мольных долей получим:

$$\bar{A}_i^r = RT \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V} - RT \frac{\bar{V}_i}{V} + P \bar{V}_i, \quad (31)$$

где  $\bar{V}_i, \bar{p}_i$  – соответственно парциальный мольный объем и парциальное давление *i*-го компонента в растворе состава  $x_i$  мольных долей;  $V, P$  – мольный объем и давление насыщенного пара раствора. Отметим, что при  $x_i = 1$  уравнение (31) совпадает с уравнением для чистого компонента (15). По уравнению (31) рассчитаны значения парциальных мольных величин энергии Гельмгольца  $\bar{A}_i^r$ . Оказалось, что величина  $\bar{A}_i^r$  для молекул общего растворителя (этилбензола) меняется незначительно, а величина  $\bar{A}_i^r$  для *n*-алкилбензола, дискретно возрастает с увеличением его молекулярной массы (числа групп  $-\text{CH}_2-$ ) в гомологическом ряду (рис. 6). Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые” [1, 12]. Для избыточной парциальной энергии Гельмгольца *i*-го компонента раствора состава  $x_i$  при  $P, T = \text{const}$  получим:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i^e &= A_i^r - \bar{A}_i^r = \\ &= RT \ln \gamma_i - RT \left( \ln \frac{V_i^0}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V} + 1 \right) + P_i^0 V_i^0 - P \bar{V}_i, \end{aligned} \quad (32)$$

где  $\gamma_i, V_i^0, P_i^0$  – соответственно коэффициент активности, мольный объем и давление насы-

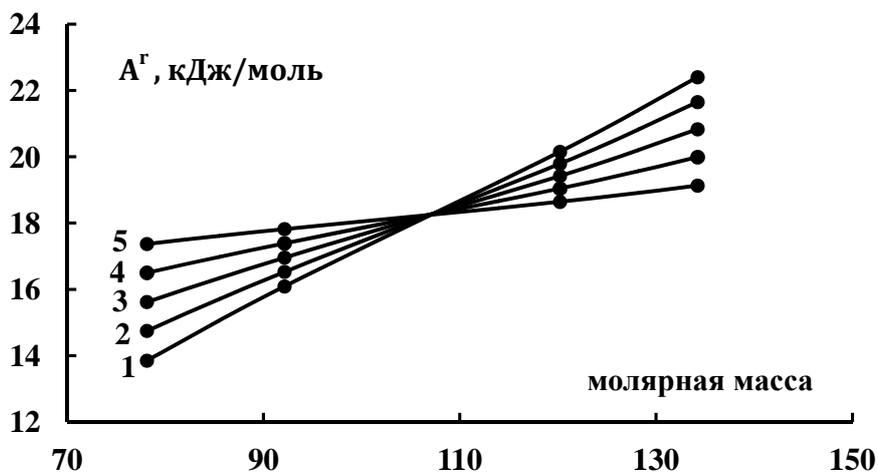
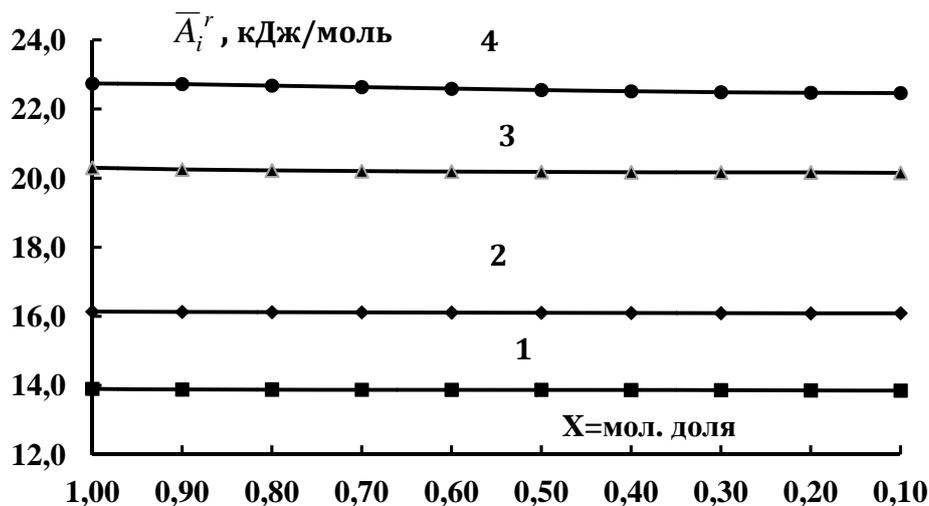


Рис. 5 Зависимость энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) от молярной массы *n*-алкилбензола для растворов постоянных мольных концентраций систем этилбензол-*n*-алкилбензола при  $T = 353$  К: 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 0.2$ ; 3 –  $x = 0.4$ ; 4 –  $x = 0.6$ ; 5 –  $x = 0.8$  – мольных долей этилбензола



**Рис. 6** Зависимость значений парциальной энергии Гельмгольца ( $\bar{A}_i^r$ ) второго компонента раствора от состава систем этилбензол – н-алкилбензолы при  $T = 353$  К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – толуол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол;  $x$  – концентрация этилбензола

щенного пара чистого  $i$  компонента;  $V$ ,  $\bar{V}_i$  – мольный объем раствора и парциальный мольный объем  $i$ -го компонента в растворе состава  $x_i$  мольных долей. Между значениями  $\bar{A}_i^e$  и  $RT \ln \gamma_i$  (значения  $RT \ln \gamma_i$  часто используется для оценки ММВ в растворах) наблюдаются существенное различие. Это различие связано с изменением объемов растворов при смешении компонентов и учитывается тремя последними членами уравнения (32). Из данных таб. 2 видно, что роль объемных эффектов возрастает с увеличением размеров молекул компонентов раствора. Отметим, что по уравнению (32) можно рассчитывать часто используемые в химической технологии значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) компонентов растворов.

Далее, используя известные термодинамические соотношения, можно вычислить значения химических потенциалов, энергии Гиббса и другие термодинамические функции. Отметим, что ранее уравнение вида (28) было получено для растворов 160 бинарных систем, образованных различными растворителями и веществами различных гомологических рядов (например, работы [10, 13, 14, 21–26]). Вид уравнения (28) сохраняется в широком интервале температур для растворов всех изученных бинарных систем. Для вывода уравнение вида (28) необходимо иметь  $P$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $T$  – данные и данные о мольных объемах ( $V$ ) для чистых компонентов (справочные данные) и всего двух растворов одинакового мольного состава. Точность расчётов энергии Гельмгольца для растворов бинарных систем по

уравнению (28) зависит только от точности этих экспериментальных данных. Полагаем, что установленная закономерность носит общий характер и может быть использована при прогнозировании термодинамических свойств растворов бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ.

#### 4. Выводы

1. Значения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) линейно зависят от молярной массы вещества (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) в гомологическом ряду н-алкил бензолов.

2. Возрастание значений энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) для веществ в гомологическом ряду н-алкил бензолов связано с линейным увеличением мольных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости.

3. Энергия Гельмгольца ( $A^r$ ) для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных этилбензолом и веществами гомологического ряда н-алкил бензолов, линейно зависит от молярной массы н-алкил бензола (числа групп  $-\text{CH}_2-$ ) в гомологическом ряду. Полученное на основе этой закономерности уравнение (28) описывает энергию Гельмгольца для растворов систем с отклонениями  $\pm 50$  Дж/моль от её значений, рассчитанных по экспериментальным данным. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы об аддитивном вкладе функциональных групп

в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как «групповые».

4. Установленная закономерность (уравнение 28) позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов неисследованных бинарных систем, используя свойства чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации. Это ускоряет процесс исследования фазовых равновесий жидкость-пар и термодинамических свойств бинарных систем примерно в 340 раз. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов по уравнению (28) зависит от точности экспериментальных данных о свойствах чистых компонентов и двух их растворов.

### 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. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*. Пер. с англ. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.
2. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость-пар трёхкомпонентных систем, образованных н-спиртами и н-алкилэтанонами. *Журнал физической химии*. 2019;93(3): 471–475. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030208>
3. Петлюк Ф. Б., Серафимов Л. А. *Многокомпонентная ректификация, теория и расчет*. М.: Химия; 1983. 304 с.
4. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. *Химия нефти*. Л.: Химия; 1984. 360 с.
5. Becker H, Berger W., et al. *Organikum*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; 1976. 253 p.
6. Шарло Г. *Методы аналитической химии*. М.: Химия; 1965. 667 с.
7. *TCI American organic chemical 88/89 catalog*. Portland: American Tokyo Kasei; 1988. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>
8. *Справочник химика том 2* / под ред. Б. К. Никольского. М.: Химия; 1971. 1169 с.
9. Haynes W. M. *CRC handbook of chemistry and physics* [Electronic resource]. Режим доступа: <https://chemdb.net/ru/reference/A2xZLJnbJe/>
10. Сунцов Ю. К. Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных растворов н-алкилпропаноатов. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;1: 42–47. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2009/01/2009-01-07.pdf>
11. Перелыгин В. М., Сунцов Ю. К. Машинный расчет фазовых равновесий жидкость – пар по общему давлению пара бинарных систем. *Издательство Вузов СССР. Пищевая технология*. 1974;2: 133–140.
12. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. *Термодинамика равновесия жидкость – пар*. Л.: Химия; 1989. 342 с.
13. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства бинарных растворов н-алкил бензолов. *Журнал физической химии*. 2008;82(4): 625–630. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9935069>
14. Сунцов Ю. К., Семёнов А. А. Взаимосвязь свойств чистых компонентов с физико-химическими и термодинамическими свойствами бинарных растворов, образованных н-алкил аренами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(3): 283–288.
15. Белоусов О. П., Панов М. Ю. *Термодинамика водных растворов неэлектролитов*. Л.: Химия; 1983. 264 с.
16. Скрышевский А. Ф. *Структурный анализ жидкостей*. М.: Высшая школа; 1971. 254 с.
17. Раковский А. В. *Предисловие к книге: И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. Курс термостатики*. М.: 1936. 452 с.
18. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. М.: Изд-во иностранной литературы; 1961. 929 с.
19. Rowlinson J. V. *Liquids and liquid mixtures*. London; 1959. 360 с.
20. Никольский Б. П. Значение учения о растворах для развития теории ионного обмена. *Вестн. Ленингр. ун-та. Физика. Химия*. 1960;22(4): 11–24.
21. Рудаков Е. С. *Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика*: Донецк: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, М-во образования Украины; 1998. 139 с.
22. Sunstov Yu. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by aliphatic alcohol and complex ethers of organic acids. In: *Thermodynamics-2003. Proc. 18th Int. Conf., Apr. 9–11, 2003*. England, Cambridge: University of Cambridge; 2003. 99 p.
23. Сунцов Ю. К. Закономерности изменения свойств бинарных систем на примере растворов, образованных н-спиртами и сложными эфирами органических кислот. Дисс. ... док. хим. наук. М.: 2004. 697 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/zakonomernosti-izmeneniya-termodinamicheskikh-svoystv-binarnykh-sistem-obrazovannykh-n-spirt>
24. Sunstov Yu. K. New method of predicting the thermodynamic properties of solutions. *Journal of*

*Chemistry and Chemical Engineering*. 2014;8(3): 306-314. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.013>

25. Харченко Г. Ю. Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов, образованных n-алифатическими спиртами и сложными эфирами уксусной кислоты. Дисс. ... кан. хим. наук. Санкт-Петербург: 2004. 236 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazovye-ravnovesiya-i-termodynamicheskie-svoistva-rastvorov-obrazovannykh-n-alifaticheskimi->

26. Власов М. В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства бинарных систем, образованных спиртами и алифатическими. Дисс. ... кан. хим. наук. Воронеж: 2013. 238 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazovye-ravnovesiya-i-termodynamicheskie-svoistva-binarnykh-sistem-obrazovannykh-spirтами-i->

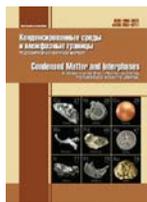
### Информация об авторах статьи

*Сунцов Юрий Константинович*, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [jsyntsov@mail.ru](mailto:jsyntsov@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6408-8919>.

*Сунцова Нина Семёновна*, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [sunsova.nina@bk.ru](mailto:sunsova.nina@bk.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1421-4830>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 03.02.2021; одобрена после рецензирования 15.03.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

## Синтез нанопорошка феррита висмута, допированного ионами эрбия

Е. В. Томина<sup>1,2</sup> ✉, А. А. Павленко<sup>2</sup>, Н. А. Куркин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,  
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

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

### Аннотация

Потенциал практического применения феррита висмута (BFO) в устройствах хранения информации, микроэлектроники и спинтроники, в медицинских датчиках различного назначения ограничивает наличие спиновой циклоиды. Ее разрушение, в том числе, за счет допирования редкоземельными элементами и перевода BFO в наноразмерное состояние, способствует возникновению ферромагнетизма и проявлению магнитоэлектрического эффекта. Цель работы заключалась в синтезе нанопорошка феррита висмута, допированного ионами эрбия.

Методом спрей-пиролиза при температуре 760 °С синтезированы образцы BFO с номинальной степенью допирования ионами эрбия от 0.05 до 0.20. Данные рентгенофазового анализа показывают наличие в допированных образцах небольшого количества  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Смещение рефлексов BFO на дифрактограммах в сторону больших углов  $2\theta$  является признаком встраивания ионов эрбия в кристаллическую решётку  $\text{BiFeO}_3$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлены морфологические характеристики образцов. По данным локального рентгеноспектрального микроанализа реальный состав допированных образцов  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  очень близок к номинальному.

Синтезированные методом спрей-пиролиза порошки  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  имеют форму частиц близкую к сферической, дисперсия по размерам находится в интервале 5–300 нм, преобладающее число частиц имеет размер в диапазоне 50–200 нм, агломерация выражена слабо. Уменьшение параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  с ростом степени допирования ионами эрбия подтверждают встраивание  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллическую решетку BFO в положение висмута.

**Ключевые слова:** нанопорошки, феррит висмута, мультиферроики, допирование

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

**Для цитирования:** Томина Е. В., Павленко А. А., Куркин Н. А. Синтез нанопорошка феррита висмута, допированного ионами эрбия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

**For citation:** Tomina E. V., Pavlenko A. A., Kurkin N. A. Synthesis of bismuth ferrite nanopowder doped with erbium ions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: [tomina-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru)

© Томина Е. В., Павленко А. А., Куркин Н. А., 2021



## 1. Введение

Среди материалов, относящихся к классу мультиферроиков, особый интерес вызывает феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ . Симметрия кристалла ВФО допускает наличие линейного магнитоэлектрического эффекта и слабого ферромагнетизма при комнатной температуре [1–5]. Однако для объемного феррита висмута характерно наличие в магнитной структуре спиновой циклоиды, период которой составляет 62 нм. Это сводит слабый ферромагнетизм ВФО к нулю и препятствует появлению линейного магнитоэлектрического эффекта. Неоднородность магнитоэлектрического взаимодействия приводит к индуцированной пространственной модуляции спина спонтанной электрической поляризации. В первом приближении критерием степени поляризации может служить степень ромбоэдрического искажения ячейки — отношение  $c/a$ . Для разрушения спиновой циклоиды необходимо уменьшить отношение  $c/a$ , тем самым уменьшив степень поляризации, что приведет к перестройке спиновой структуры [6–11]. Синтез ВФО твердофазным методом является достаточно сложной задачей, поскольку система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется образованием 3 промежуточных фаз:  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , однофазный  $\text{BiFeO}_3$  существует в очень узкой области составов, температуры и давления [12–16]. Уменьшение содержания примесей в ВФО требует продолжительной термической обработки, что сопровождается увеличением размера частиц целевого продукта. В отличие от твердофазного метода синтез нанопорошков методом спрей-пиролиза аэрозолей обладает такими преимуществами как достаточно высокая производительность, чистота целевого продукта, возможность контроля морфологии и малые энергозатраты. Поэтому целью работы являлся синтез нанопорошков  $\text{BiFeO}_3$  методом спрей-пиролиза с различной степенью допирования ионами  $\text{Er}^{3+}$ .

## 2. Экспериментальная часть

В работе в качестве прекурсоров были использованы кристаллогидраты  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.» ТУ 6-09-02-553-96),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.» CAS 10035-06-0),  $\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Ч ТУ 1083-63), винная кислота  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (ГОСТ 5817-77), азотная кислота  $\text{HNO}_3$  (ГОСТ 4461-77). Образцы синтезировали методом спрей-пиролиза аналогично методике, представленной в [17]. При синтезе феррита висмута, допированного эрбием, концентрации ионов висму-

та и эрбия вычисляли по стехиометрическому соотношению:  $\text{Er}^{3+} : \text{Bi}^{3+} : \text{Fe}^{3+} = x : (1 - x) : 1$ , где  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  – номинальная степень допирования.

В соответствии с этим соотношением кристаллогидраты селената эрбия, нитрата железа и нитрата висмута растворяли в азотной кислоте. Винную кислоту  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , взятую из расчета 3 моля кислоты на 2 моля ионов металлов, растворяли в дистиллированной воде и приливали к раствору нитратов металлов. Для проведения синтеза была собрана лабораторная установка спрей-пиролиза (рис. 1). Приготовленный раствор помещали в диспергатор, где он переводился в состояние аэрозоля с размером частиц от 0.8 до 2.0 мкм и потоком воздуха переносился в реакционную камеру печи МТП–2М, разогретую в самой горячей части до 760 °С. Температура контролировалась терморегулятором ОВЕН ТРМ1–Щ1.У.Р с погрешностью  $\pm 1$  °С. Скорость потока составляла 9 л/мин. Частицы аэрозоля находились в зоне реакции около 0.6 с. Под действием высокой температуры аэрозоль пиролизически разлагался с образованием целевого продукта. Частицы собирали пропусканьем газа через стакан с дистиллированной водой, отфильтровывали, высушивали на воздухе.

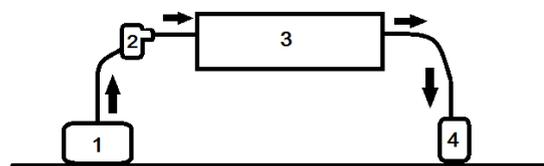


Рис. 1. Схема установки для спрей-пиролиза: 1 – компрессор, 2 – диспергатор, 3 – печь МТП–2М, 4 – стакан с дистиллированной водой для сбора нанопорошка

Определение фазового состава синтезированных порошков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}(5\%)$ ,  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}(10\%)$  осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновский дифрактометр RIGAKU SmartLab III с анодом  $\text{Co}$  ( $\lambda = 1.79030$  нм). Съемку проводили с шагом 0.010. Для исследования фазового состава образцов  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}(15\%)$  и  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}(20\%)$  методом РФА использовали рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом  $\text{Cu}$  ( $\lambda = 1.54060$  нм). Съемку проводили в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$  с шагом 0.0200. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным РФА синтезированных образцов феррита висмута рассчитывали по формуле Шеррера [18]:

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

где:  $D_{hkl}$  – средний размер частиц, Å,  $k$  – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры  $k = 0.9$ ),  $\lambda$  – длина волны рентгеновской трубки,  $\theta$  – положение максимума пика, град.,  $\beta_{hkl}$  – 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 порошков ВФО определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120).

Для полуколичественной оценки содержания примесных фаз в синтезированных нанопорошках ВФО проводили полуколичественный анализ дифрактограмм методом «корундовых чисел» с использованием формулы:

$$\omega_k = \frac{\frac{I_k^{\max}}{RIR_k}}{\sum_i \frac{I_i^{\max}}{RIR_i}},$$

где:  $\omega_k$  – массовая доля фазы  $k$ ,  $I_k^{\max}$  – интенсивность самого большого рефлекса фазы  $k$ ,  $RIR_k$  – корундовое число фазы  $k$ ,  $I_i^{\max}$  – интенсивности самых больших рефлексов  $i$  фаз,  $RIR_i$  – корундовые числа  $i$  фаз.

### 3. Результаты и обсуждения

Из данных рентгенофазового анализа (рис. 2 и 3) видно, что синтезированные образцы представляют собой в основном ортоферрит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (номер карты 73-0548) [19]. Однако присутствуют единичные рефлексы фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (номера карт 46-0416, 72-1832). Полуколичественная оценка содержания примесных фаз в синтезированных образцах методом «корундовых чисел» демонстрирует тенденцию увеличения количества  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с ростом степени допирования ВФО ионами  $\text{Er}^{3+}$  (табл. 1), что, возможно, связано с нарастани-

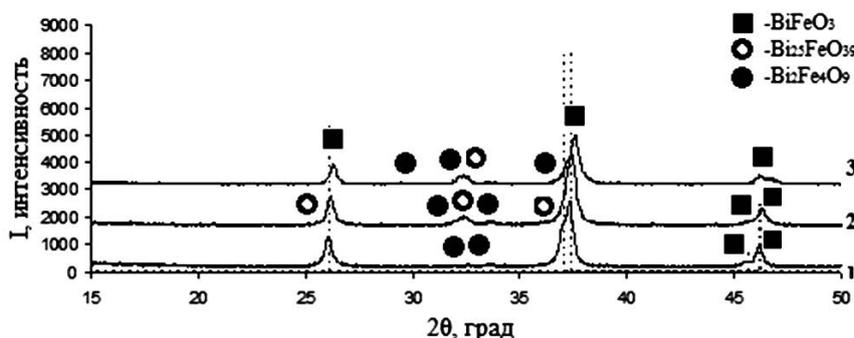


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (5 %) (2) и  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (10 %) (3). Пунктиром обозначены рефлексы эталона  $\text{BiFeO}_3$  (номер карты 73-0548)

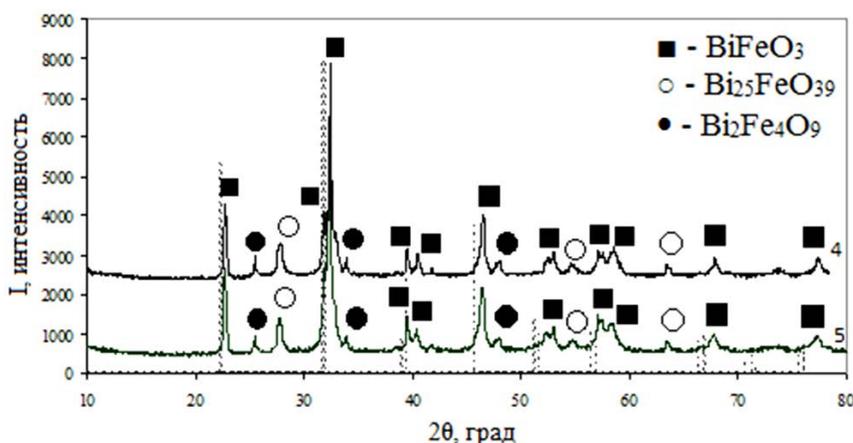


Рис. 3. Дифрактограмма образца  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (15%) (4) и дифрактограмма образца  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (20%) (5). Пунктиром обозначены рефлексы эталона  $\text{BiFeO}_3$  (номер карты 73-0548)

**Таблица. 1.** Состав синтезированных образцов, рассчитанный методом «корундовых чисел»

Фаза, масс. %	Образцы				
	BiFeO <sub>3</sub>	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (5 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (10 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (15 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (20 %)
BiFeO <sub>3</sub>	95.7 %	84.3 %	72.6 %	75.4 %	72.1 %
Bi <sub>25</sub> FeO <sub>39</sub>	0.0 %	12.0 %	19.1 %	15.7 %	16.4 %
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	4.3 %	3.7 %	8.3 %	8.9 %	11.5 %

ем искажений кристаллической решетки феррита висмута.

При наложении дифрактограмм, снятых на одном дифрактометре (рис. 2 и рис. 3 соответственно) заметен сдвиг рефлексов допированных эрбием образцов BFO относительно нелегированного образца BiFeO<sub>3</sub> в сторону больших значений углов 2θ, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки за счет внедрения иона с меньшим ионным радиусом на место иона с большим ионным радиусом [20]. Поскольку радиус иона Er<sup>3+</sup> составляет 0.089 нм, а ионов Bi<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> 0.120 нм и 0.064 нм соответственно [21], можно предположить, что эрбий встраивается в решетку феррита в положение висмута. Это подтверждается уменьшением параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки с возрастанием степени допирования феррита висмута ионами эрбия (табл. 2).

На энергодисперсионных спектрах синтезированных образцов Er<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> регистрируются не только сигналы Bi, Fe и O, но также и Er (рис. 4), что еще раз подтверждает встраивание ионов эрбия в решетку BFO. С увеличением степени допирования феррита висмута интенсивность сигналов эрбия в синтезированных образцах закономерно возрастает. Тем не менее, реальный состав синтезированных образцов BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(5 %), BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(10 %) и BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(15 %) несколько отличается от номинального (табл. 3), что объясняется содержанием некоторого количества примесных фаз Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> и Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> в допированных нанопорошках BFO.

Оценка размера ОКР по данным РФА приведена в табл. 4. Среднее значение ОКР частиц образцов Er<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> находится в интервале от 19 до 27 нм, несколько возрастая с увеличением

**Таблица. 2.** Параметры решетки и объем элементарной ячейки образцов BiFeO<sub>3</sub>: BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(5 %), BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(10 %), BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(15 %) и BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(20 %), синтезированных методом спрей-пиролиза (расчет осуществляли для гексагональной упаковки)

Параметры решетки	Эталон, BiFeO <sub>3</sub> Карточка 73-0548	BiFeO <sub>3</sub>	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (5 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (10 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (15 %)	BiFeO <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> (20 %)
a, Å	5.58	5.58	5.56	5.55	5.46	5.44
c, Å	13.90	13.85	13.82	13.71	13.67	13.66
V, Å <sup>3</sup>	374.81	373.41	370.68	369.09	352.71	350.75

**Таблица 3.** Результаты ЛРСМА образцов BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(5 %), BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(10 %) и BiFeO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>(15 %)

Номинальный состав образцов (Н)			Er <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.95</sub> FeO <sub>3</sub>	Er <sub>0.10</sub> Bi <sub>0.90</sub> FeO <sub>3</sub>	Er <sub>0.15</sub> Bi <sub>0.85</sub> FeO <sub>3</sub>
Элементный состав, ат. %	Er	Н	1.00	2.00	3.00
		Р	1.17	2.24	3.32
	Bi	Н	19.00	18.00	17.00
		Р	18.07	18.00	15.72
	Fe	Н	20.00	20.00	20.00
		Р	20.09	19.76	20.96
O	Н	60.00	60.00	60.00	
	Р	59.83	60.00	60.00	
Реальный состав образцов (Р)			Er <sub>0.05</sub> Bi <sub>0.90</sub> FeO <sub>2.98</sub>	Er <sub>0.11</sub> Bi <sub>0.91</sub> FeO <sub>3</sub>	Er <sub>0.16</sub> Bi <sub>0.75</sub> FeO <sub>2.86</sub>

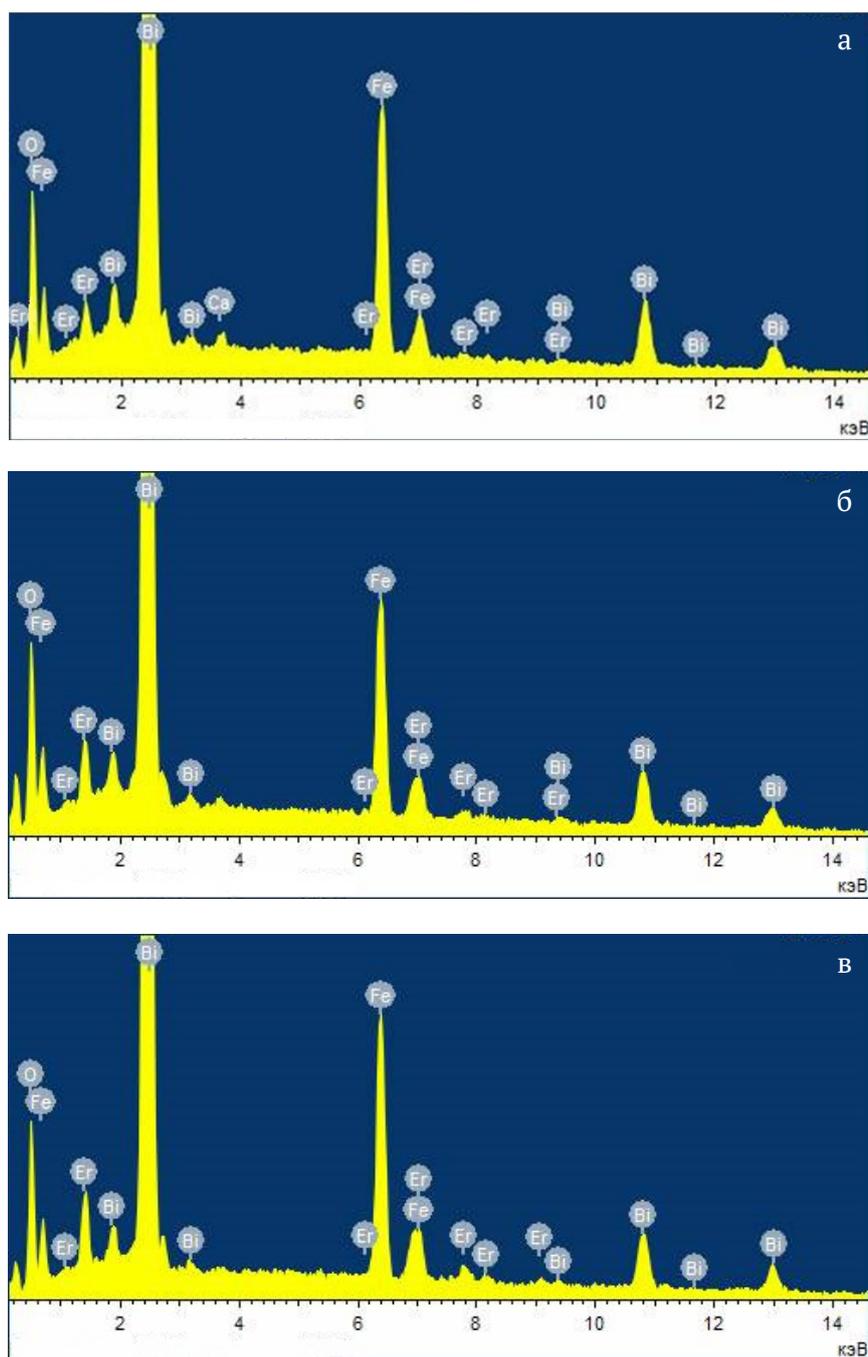


Рис. 4. Энергодисперсионные спектры образцов: а)  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (5 %); б)  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (10 %), в)  $\text{BiFeO}_3:\text{Er}^{3+}$  (15 %), синтезированных методом спрей-пиролиза

Таблица 4. Значения ОКР частиц образцов  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ , синтезированных методом спрей-пиролиза

Диаметр ОКР частиц, нм	$\text{BiFeO}_3$	$\text{Er}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$	$\text{Er}_{0.10}\text{Bi}_{0.90}\text{FeO}_3$	$\text{Er}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$	$\text{Er}_{0.20}\text{Bi}_{0.80}\text{FeO}_3$
$D_1$	22±2	22±2	22±2	26±3	30±3
$D_2$	14±1	16±2	16±2	21±2	26±3
$D_3$	18±2	18±2	23±2	23±2	26±3
$D_{\text{cp}}$	18±2	19±2	20±2	23±2	27±3

ем номинальной степени допирования ВFO ионами  $\text{Er}^{3+}$  от 0.05 до 0.20.

По данным ПЭМ (рис. 5) частицы  $\text{Er}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$  имеют форму, близкую к сферической, размер частиц не превышает 300 нм, преобладающая фракция частиц находится в интервале 51–100 нм. Для образца с большей степенью допирования  $\text{Er}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$  наблюдается слабо выраженная агломерация (рис. 6), и, хотя размер частиц по-прежнему не превышает 300 нм, большая часть частиц имеет размер в диапазоне 101–200 нм.

#### 4. Выводы

Установлено, что метод спрей-пиролиза позволяет синтезировать нанопорошки феррита

висмута с различной степенью допирования эрбием с выраженной кристаллическостью, малой степенью агломерации, формой, близкой к сферической, и преобладающим размером частиц в диапазоне 50–200 нм. Сдвиг рефлексов феррита висмута на дифрактограммах в сторону больших значений углов  $2\theta$ , уменьшение параметров решетки и объема элементарной ячейки образцов  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  с увеличением степени допирования ионами эрбия указывают на встраивание ионов эрбия в кристаллическую решетку феррита в положение висмута.

#### Конфликт интересов

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

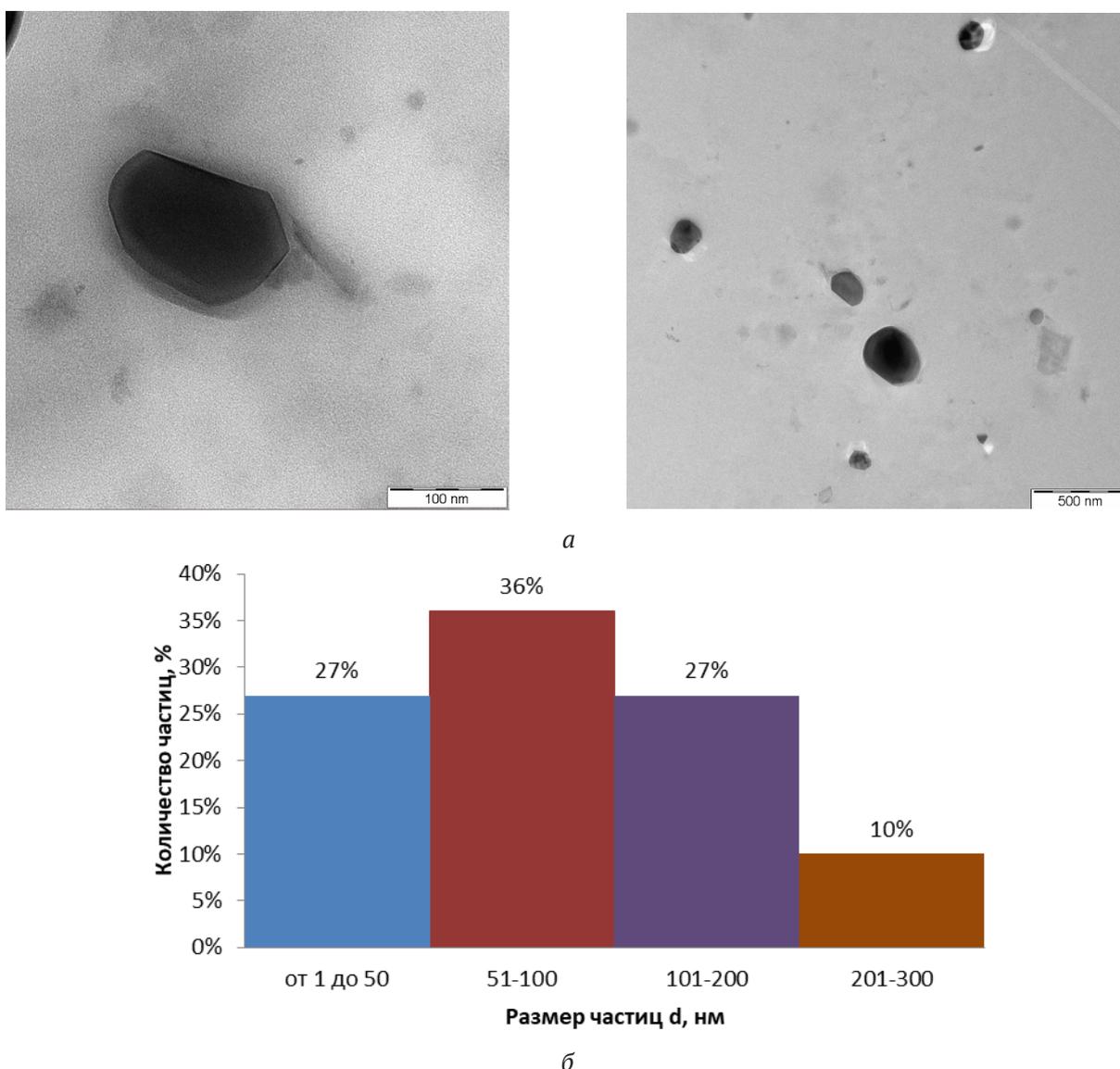
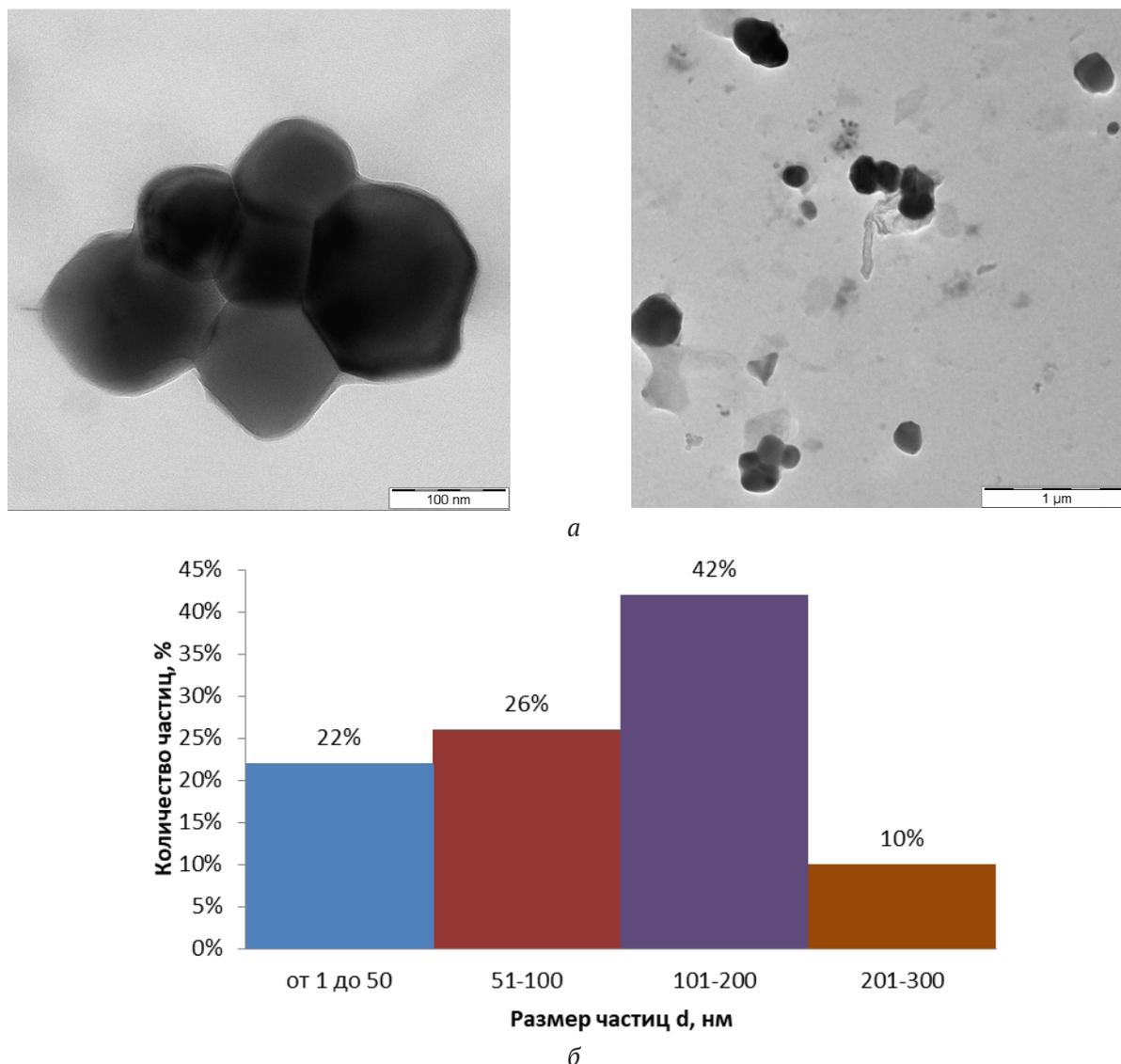


Рис. 5. ПЭМ изображения (а) образца  $\text{Er}_{0.05}\text{Bi}_{0.95}\text{FeO}_3$ , синтезированного методом спрей-пиролиза, в желатиновом слое и гистограмма распределения частиц по размерам (б)



**Рис. 6.** ПЭМ изображения (а) образца  $\text{Er}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$ , синтезированного методом спрей-пиролиза, в желатиновом слое и гистограмма распределения частиц по размерам (б)

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

### Список литературы

1. Dai Z., Fujita Y., Akishige Y. Dielectric properties and heating effect of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  suspension. *Materials Letters*. 2011;63(13): 2036–2039. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.029>
2. Lin Z., Cai W., Jiang W., Fu Ch., Li Ch., Song Y. *Ceramics International*. 2013;39(8): 8729–8736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.058>
3. Selbach S. M., Tybell T., Einarsrud M. A., T. Grande. *Chemistry of Materials*. 2007;19(26): 6478–6484. <https://doi.org/10.1021/cm071827w>
4. Shirokov V. B., Golovko Yu. I., Mukhortov V. M. *Technical Physics*. 2014;59(1): 102–106. <https://doi.org/10.1134/s1063784214010174>
5. Karthikeyan K., Thirumoorthi A. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018;9: 631–640. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-631-640>
6. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38(8): R123–R152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/r01>
7. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*. 2006;442(7104): 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
8. Cheong S.-W., Mostvov M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*. 2007;6(1): 13–20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
9. Ramesh R., Spaldin N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials*. 2007;6(1): 21–29. <https://doi.org/10.1038/nmat1805>

10. Tokura Y. Multiferroics—toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007;310(2): 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.198>
11. Catalan G., Scott J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 2009;21(24): 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
12. Morozov M. I., Lomanova N. A., Gusarov V. V. Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russian Journal of General Chemistry*. 2003;73(11): 1676–1680. <https://doi.org/10.1023/b:rugc.0000018640.30953.70>
13. Liu T., Xu Y., Zhao J. Low-temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> via PVA sol-gel route. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(11): 3637–3641. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>
14. Feroze A., Idrees M., Kim D. K., Nadeem M., Siddiqi S. A., Shaukat S. F., Atif M., Siddique M. Low temperature synthesis and properties of BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Electronic Materials*. 2017;46(7): 4582–4589. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5463-3>
15. Egorysheva A. V., Kuvshinova T. B., Volodin V. D., Ellert O. G., Efimov N. N., Skorikov V. M., Baranchikov A. E., Novotortsev V. M. Synthesis of high-purity nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub>. *Inorganic Materials*. 2013;49(3): 310–314. <https://doi.org/10.1134/s0020168513030035>
16. Selbach S. M., Tybell T., Einarsrud M. A., Grande T. Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO<sub>3</sub> at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010;183(5): 1205–1208. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.014>
17. Tomina E. V., Lastochkin D. A., Maltsev S. A. The synthesis of nanophosphors YP<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> by spray pyrolysis and microwave methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>
18. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М: Техносфера; 2004. 384.
19. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
20. Bhat I., Husain S., Khan W., Patil S. I. Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of LaFeO<sub>3</sub> synthesized through sol-gel auto-combustion process. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(11): 4506–4512. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.07.028>
21. Третьяков Ю. Д. [и др.]. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для студ. вузов, обуч. по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия»: в 2 т. М: Академкнига; 2007. Т. 1. 538 с.; Т. 2. 670 с.

### Информация об авторах

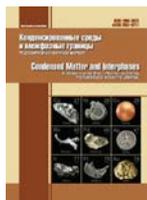
Томина Елена Викторовна, д. х. н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Павленко Анна Андреевна, магистрант 1 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anna.pavlienko.1999@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4899-609X>

Куркин Николай Андреевич, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kurkin.nik@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0468-8207>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 17.01.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.161 + 548.55

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

**Выращивание и физические свойства монокристаллов  $\text{CaSrBaF}_6$**

С. Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, М. А. Усламина<sup>1</sup>, А. А. Пыненков<sup>1</sup>, В. П. Мишкин<sup>1</sup>, К. Н. Нищев<sup>1</sup>,  
С. В. Кузнецов<sup>2</sup>, Е. В. Чернова<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>2</sup> ✉

<sup>1</sup>Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева,  
ул. Большевикская, д. 6, Саранск 8430005, Республика Мордовия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

**Аннотация**

Методом Бриджмена–Стокбаргера выращены кристаллы тройного фторида  $\text{CaF}_2\text{–SrF}_2\text{–BaF}_2$  в области составов, близких к  $\text{CaSrBaF}_6$ . Диаметр кристаллов 10–12 мм, длина 50–60 мм. Кристалл  $\text{CaSrBaF}_6$  является новым оптическим материалом, прозрачным в среднем ИК-, видимом, и УФ-диапазоне. Неравномерность распределения компонентов по длине кристалла не превышает 10 %. Край полосы поглощения в ИК области составляет 14.3 мкм, оптическое поглощение на длине волны 200 нм не превышает 18 % (менее  $0.2 \text{ см}^{-1}$ ). Коэффициенты преломления для длин волн 633, 969, 1539 нм составили 1.4527, 1.4488, 1.4458 соответственно. Кристалл плавится в интервале температур 1150–1210 °С. Состав  $\text{CaSrBaF}_6$  является подходящей матрицей для легирования редкоземельными ионами для получения функциональных монокристаллических и керамических материалов видимого и ИК-диапазонов.

**Ключевые слова:** фторид кальция, фторид стронция, фторид бария, флюорит, твердый раствор, изоморфизм, высокоэнтропийные сплавы

**Благодарности:** работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарева».

**Для цитирования:** Ушаков С. Н., Усламина М. А., Пыненков А. А., Мишкин В. П., Нищев К. Н., Кузнецов С. В., Чернова Е. В., Федоров П. П. Выращивание и физические свойства монокристаллов  $\text{CaSrBaF}_6$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 101–107. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

**For citation:** Ushakov S. N., Uslamina M. A., Pynenkov A. A., Mishkin V. P., Nishchev K. N., Kuznetsov S. V., Chernova E. V., Fedorov P. P. Growth and physical properties of  $\text{CaSrBaF}_6$  single crystals. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 101–107. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: [ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

© Ушаков С. Н., Усламина М. А., Пыненков А. А., Мишкин В. П., Нищев К. Н., Кузнецов С. В., Чернова Е. В., Федоров П. П., 2021



## 1. Введение

Фториды кальция, стронция и бария кристаллизуются в структуре типа флюорита с параметрами кристаллической решетки – 5.463, 5.800 и 6.200 Å соответственно. Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4–10]. Они характеризуются широкими областями пропускания от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК-диапазона. Однако использование чистых фторидов наталкивается на ограничения при дизайне оптических систем [11]. Использование твердых растворов позволяет варьировать физические свойства и характеристики матриц в широких пределах. В системах  $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2$  [12, 13] и  $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$  [14, 15] образуются непрерывные области твердых растворов с точками минимумов на кривых плавления. Выращены и исследованы соответствующие серии монокристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  [16–22]. Изоморфизм в системе  $\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2$  ограничен [18, 23, 24]. Соответствующие бинарные твердые растворы представляют интерес в качестве оптических материалов фотоники. При образовании изовалентных твердых растворов существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов, в том числе показатель преломления [16–18, 20], колебательные спектры [25] и твердость [17, 20]. Механические характеристики твердых растворов в целом улучшаются, теплопроводность падает, электропроводность возрастает. Спектрально-люминесцентные характеристики и кластерное строение легирующих ионов РЗЭ меняется немонотонно [26–29].

В последние годы возрос интерес к многокомпонентным фазам, содержащим в своем составе несколько изоструктурных элементов. Такие составы, содержащие 5 и более компонентов, получили название высокоэнтропийных сплавов (high-entropy alloys, HEAs) [30, 31]. В соответствии с третьим началом термодинамики такие однофазные сплавы не могут быть стабильны при низких температурах, однако исключительно медленные процессы атомной диффузии и фазовой релаксации позволяют в некоторых случаях говорить об их кинетической устойчивости и потенциальных приложениях. Однородные материалы многокомпонентного состава обычны в стеклах [32]. Первоначально такое наименование относилось к металлическим сплавам, но появились также оксидные HEAs [33]. Сооб-

щалось о синтезе высокоэнтропийной фторидной керамики  $\text{CeNdCaSrBaF}_{12}$  [34].

Целью данной работы было выращивание монокристаллов трехкомпонентного твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{F}_2$  в окрестности состава  $\text{CaSrBaF}_6$  и исследование его свойств. Соответствующий состав может быть матрицей для легирования редкоземельными ионами и получения многокомпонентного функционального материала.

## 2. Методика эксперимента

В качестве исходных веществ для выращивания кристаллов  $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$  был использован лом оптических монокристаллов  $\text{CaF}_2$  (ОСТ 3-6304-87) и  $\text{BaF}_2$  и переплавленный порошок  $\text{SrF}_2$  («ос.ч.»). Выбор кристаллических реактивов, как и переплавленного во фторирующей атмосфере порошка, предпочтителен, так как реактивы не поглощают влагу и долго хранятся. Каждый исходный реагент контролировался методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА), и электронной микроскопии.

Кристаллы тройного фторида  $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$  в области составов, близких к  $\text{CaSrBaF}_6$ , были выращены на автоматизированной установке «НИКА-3» в условиях индукционного нагрева шестиячеистого графитового тигля, помещенного внутри индуктора. Температурный градиент формировался с помощью экранов, в качестве которых выступали графитовые трубы и диски, которые имели радиальные пропилы для исключения нагрева индукционными токами, что позволило получить температурный градиент (по стенке тигля) около 30 °С/см. Измерение температуры производили ручным ИК-пирометром через окна камеры. После наполнения тигля шихтой производилась откачка до остаточного давления не более  $5 \cdot 10^{-2}$  мбар. В качестве фторирующего агента выступает газ  $\text{CF}_4$ , которым частично наполняется камера. После этого включается плавный нагрев до рабочей температуры (1.5–2 часа) и после ее достижения производилось перемещение тигля из горячей зоны в холодную со скоростью 6 мм/час. После завершения процесса перемещения тигля проводилось медленное охлаждение в течение 4–6 часов.

Термический анализ образцов кристаллов проводился на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 404 F1. Измерения проводились в платиновых тиглях в атмо-

сфере проточного аргона. В качестве образцов использованы измельченные осколки затравочного конуса були. Термический анализ для всех кристаллов проводился в диапазоне температур 20–1400 °С в режиме двух циклов нагрев-охлаждение.

Коэффициент преломления образцов кристаллов измерялся на рефрактометре Metricon 2010. Методика измерения базируется на определении критического угла падения, при котором свет начинает проходить в объем образца через поверхность измерительной призмы (аналогично рефрактометру Аббе). Данный прибор позволяет проводить измерение на трех длинах волн: 633, 969 и 1539 нм. Измерения проводились на образцах кристаллов с полированной боковой поверхностью в области 5–10 мм от затравочного конуса кристалла.

Для регистрации оптического пропускания в УФ, видимой и ИК областях оптического спектра использовались спектрофотометры Shimadzu UV-2600 и Инфралюм ФТ 02 соответственно. В УФ и видимой области измерения проводили по двухлучевому методу, а в ИК области по однолучевому. Измерения проводились на образцах с двумя полированными боковыми поверхностями в области 5–10 мм от затравочного конуса були.

Исследование элементного состава кристаллов проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D FEI с системой энергодисперсионного микроанализа, которая включает энергодисперсионный кремниевый детектор Apollo X с разрешением > 131 эВ для линии MnK при 100000 имп/с. Соотношение пик/фон не менее 10000/1. Концентрация компонентов кристаллов измерялась в трех областях по длине кристалла на расстоянии 1 мм, 20 мм и 40 мм от затравочного конуса були. В каждой области проведено три измерения в различных точках и эти данные усреднялись.

### 3. Результаты и обсуждение

Выращена серия кристаллов диаметром 10–12 мм и длиной 50–60 мм (рис. 1). Кристаллы оптически прозрачны (рис. 2). Неравномерность распределения компонентов кристалла по длине були для большинства кристаллов не превышает 10 %. Наилучшая равномерность наблюдается на кристалле состава  $\text{CaSrBaF}_6$  (33 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 33 мол. %  $\text{BaF}_2$ ), рис. 3.

Кривые ДСК для образца кристалла состава  $\text{CaSrBaF}_6$  для первого цикла нагрев-охлаждение

представлены на рис. 4. Образец плавится в интервале температур 1150–1210 °С.

Результаты измерения коэффициента преломления сведены в табл. 1. Максимальные значения коэффициента преломления характерны для образца 31 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 31 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 38 мол. %  $\text{BaF}_2$ , а минимальные для состава 40.5 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33.6 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 25.9 мол. %  $\text{BaF}_2$ .

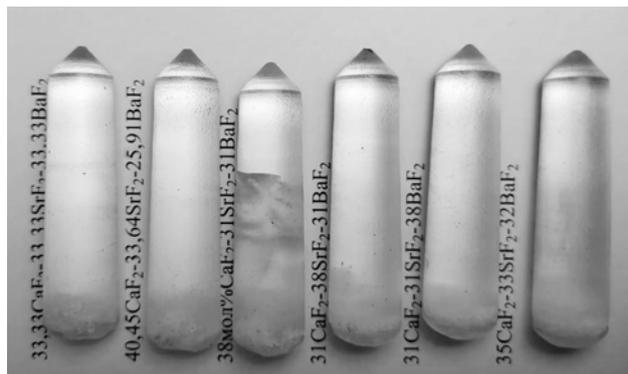


Рис. 1. Фото необработанных буль кристаллов тройного фторида  $\text{CaF}_2$ – $\text{SrF}_2$ – $\text{BaF}_2$  в области составов близких  $\text{CaSrBaF}_6$

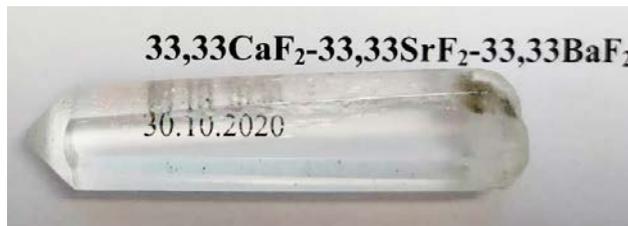


Рис. 2. Фото полированного кристалла тройного фторида  $\text{CaSrBaF}_6$

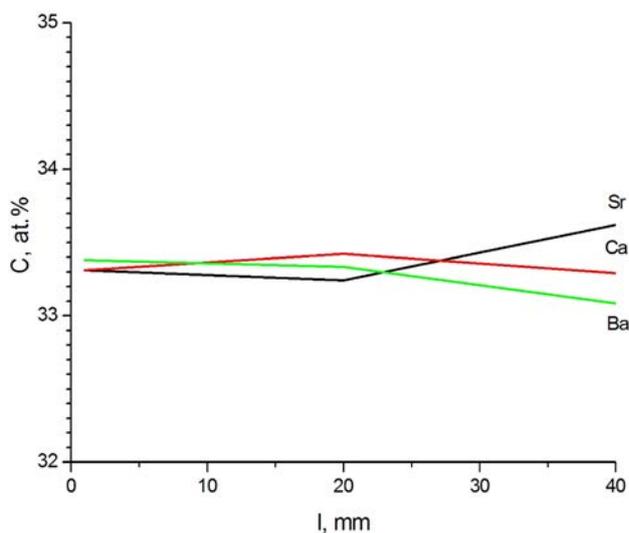
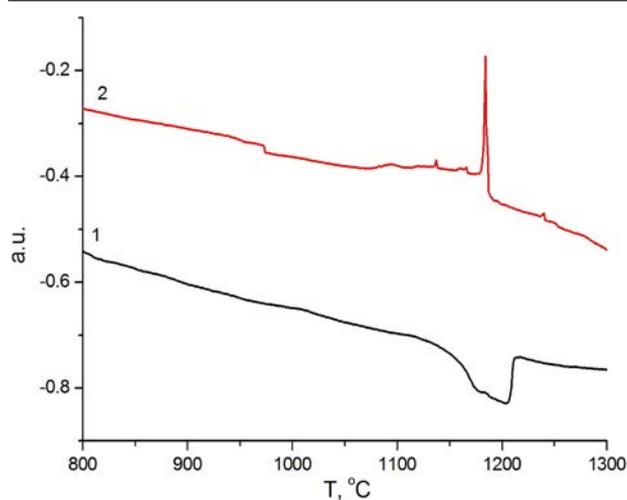


Рис. 3. Распределение компонентов кристалла  $\text{CaSrBaF}_6$  по длине були для состава 33 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 33 мол. %  $\text{BaF}_2$

**Таблица 1.** Значения коэффициента преломления  $n$  на трех длинах волн для кристаллов тройных фторидов в области составов, близких к  $\text{CaSrBaF}_6$ 

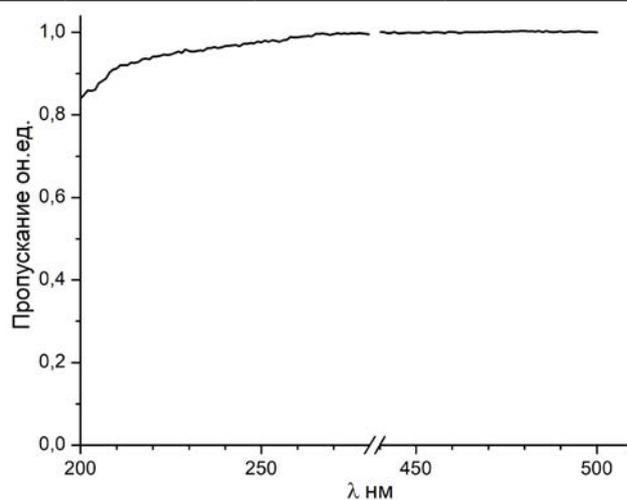
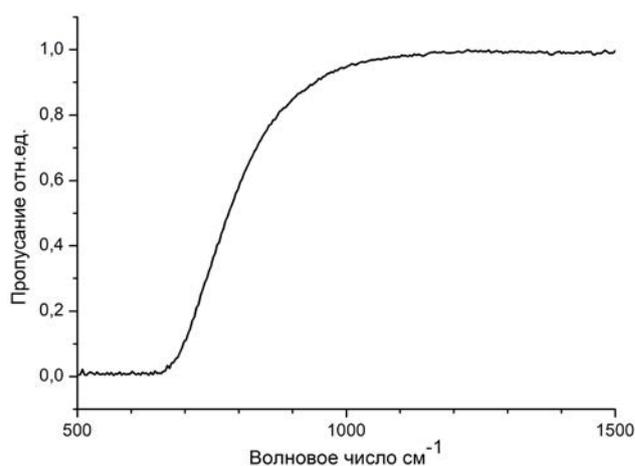
Составы	$\lambda = 633 \text{ нм}$	$\lambda = 969 \text{ нм}$	$\lambda = 1539 \text{ нм}$
33 мол. % $\text{CaF}_2$ – 33 мол. % $\text{SrF}_2$ – 33 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4527	1.4488	1.4458
40.5 мол. % $\text{CaF}_2$ – 33.6 мол. % $\text{SrF}_2$ – 25.9 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4497	1.4458	1.4430
38 мол. % $\text{CaF}_2$ – 31 мол. % $\text{SrF}_2$ – 31 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4522	1.4483	1.4451
31 мол. % $\text{CaF}_2$ – 38 мол. % $\text{SrF}_2$ – 31 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4520	1.4472	1.4448
31 мол. % $\text{CaF}_2$ – 31 мол. % $\text{SrF}_2$ – 38 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4566	1.4526	1.4491
35 мол. % $\text{CaF}_2$ – 33 мол. % $\text{SrF}_2$ – 32 мол. % $\text{BaF}_2$	1.4527	1.4486	1.4451


**Рис. 4.** Участки кривых DSC образца кристалла состава 33 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 33 мол. %  $\text{BaF}_2$ , первый цикл: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

Спектры пропускания для кристалла состава  $\text{CaSrBaF}_6$  в области УФ и ИК краев поглощения представлены на рис. 5 и рис. 6 соответственно. Толщина измеряемого образца 10 мм. Спектры приведены с учетом компенсации Френелевского отражения от поверхностей образца. Край УФ поглощения находится за пределами рабочей области спектрофотометра, а на длине волны 200 нм поглощение не превышает 18 % (менее  $0.2 \text{ см}^{-1}$ ).

Граничная область ИК поглощения по уровню пропускания 0.1 начинается с  $700 \text{ см}^{-1}$  (14.3 мкм). Пропускание 50 % имеет место при 12.5 мкм.

Таким образом, кристалл состава  $\text{CaSrBaF}_6$  является новым оптическим материалом, прозрачным в среднем ИК-, видимом и УФ-диапазонах. Большая разница между температурами ликвидуса и солидуса, превышающая  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , свидетельствует об инконгруэнтном характере плавления этого состава. Соответственно, выращивание из расплава кристаллов  $\text{CaSrBaF}_6$  высокого оптического качества, пригодных для лазерных приложений, вряд ли будет реализовано


**Рис. 5.** Спектр пропускания образца кристалла состава 33 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 33 мол. %  $\text{BaF}_2$  в УФ и видимой области. Толщина образца 10 мм

**Рис. 6.** Спектр пропускания образца кристалла состава 33 мол. %  $\text{CaF}_2$  – 33 мол. %  $\text{SrF}_2$  – 33 мол. %  $\text{BaF}_2$  в ИК области. Толщина образца 10 мм

вследствие проблем с концентрационным переохлаждением, неустойчивостью фронта кристаллизации и образования ячеистой и дендритной субструктуры [35, 36]. Однако этот состав может оказаться подходящей кристаллической матрицей для получения ап-конверсионных люмино-

форов [37] и в технологии получения оптической керамики [38].

### 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. Юшкин Н. П., Волкова Н. В., Маркова Г. А. *Оптический флюорит*. М.: Наука; 1983. 134 с.

2. Зверев В. А., Кривоустова Е. В., Точилина Т. В. *Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов*. С.-Петербург: ИТМО; 2013. 248 с.

3. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

4. Kaminskii A.A. Laser crystals. Their physics and properties. In: *Springer Series in Optical Sciences*. Berlin: Springer; 1990. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3>

5. Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J. L., Camy P., Moncorge R. Yb:CaF<sub>2</sub> – a new old laser crystal. *Applied Physics B*. 2009;97: 327–338. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3701-y>

6. Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D. N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J. L., Moncorge R., Courjaud A., Mottay E., Georges P. On Yb:CaF<sub>2</sub> and Yb:SrF<sub>2</sub>: review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance. *Optical Materials Express*. 2011;1(3): 489–502. <https://doi.org/10.1364/ome.1.000489>

7. Басиев Т. Т., Орловский Ю. В., Поляченко М. В., Федоров П. П., Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Осико В. В., Алимов О. К., Дергачев А. Ю. Непрерывная генерация с плавной перестройкой длины волны вблизи 2.75 мкм на кристаллах SrF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> и CaF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> с диодной накачкой. *Квантовая электроника*. 2006;36(7): 591–594. <https://doi.org/10.1070/qe2006v036n07abeh013178>

8. Alimov O. K., Basiev T. T., Doroshenko M. E., Fedorov P. P., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Osiko V. V. Investigation of Nd<sup>3+</sup> ions spectroscopic and laser properties in SrF<sub>2</sub> fluoride single crystal. *Optical Materials*. 2012;34(5): 799–802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010>

9. Brites C. D. S., Kuznetsov S. V., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Carlos L. D. Simultaneous measurement of the emission quantum yield and local temperature: the illustrative example of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> single crystals. *European Journal of Inorganic Chemistry*.

2020;2020(17): 1555–1561. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000113>

10. Saleta Reiga D., Grauel B., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Busko D., Howard I. A., Richards B. S., Resch-Genger U., Kuznetsov S. V., Turshatov A., Würtha C. Upconversion properties of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> single crystals. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020;8(12): 4093–4101. <https://doi.org/10.1039/c9tc06591a>

11. Barnett J., Levine Z., Shirley E. Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride. *Physical Review B*. 2001;64(24): 241102. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.241102>

12. Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L. Phase diagram analysis and crystal growth of solid solutions Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(1): 152–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.031>

13. Стасюк В. А., Бучинская И. И., Устьянцева Н. А., Федоров П. П., Арбенина В. В. Изучение поверхностей ликвидуса и солидуса твердых растворов со структурой флюорита в системе CaF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1998;43(8): 1372–1375. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13300529>

14. Nafziger R. H. High-temperature phase relations in the system BaF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*. 1971;54(9): 467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12388.x>

15. Федоров П. П., Ивановская Н. И., Стасюк В. А., Бучинская И. И., Соболев Б. П. Изучение фазовых равновесий в системе SrF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub>. *Доклады академии наук*. 1999;366(4): 500–502.

16. Черневская Э. Г. Смешанные двухкомпонентные монокристаллы типа фтористый кальций–фтористый стронций и их оптические свойства. *Оптико-механическая промышленность*. 1960;5: 28–32.

17. Черневская Э. Г. Твердость смешанных монокристаллов типа CaF<sub>2</sub>. *Оптико-механическая промышленность*. 1966;7: 51–52.

18. Черневская Э. Г., Ананьева Г. В. О структуре смешанных кристаллов на основе CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>. *Физика твердого тела*. 1966;8(1): 216–219.

19. Pastor R. C., Pastor A. C. Solid solutions of metal halides under a reactive atmosphere. *Materials Research Bulletin*. 1976;11(8): 1043–1050. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90183-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90183-5)

20. Каримов Д. Н., Комарькова О. Н., Сорokin Н. И., Бежанов В. А., Чернов С. П., Попов П. А., Соболев Б. П. Выращивание конгруэнтно плавящихся кристаллов Ca<sub>0.59</sub>Sr<sub>0.41</sub>F<sub>2</sub> и исследование их некоторых свойств. *Кристаллография*. 2010;55(3): 556–563. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15108472>

21. Попов П. А., Моисеев Н. В., Каримов Д. Н., Sorokin N. I., Sulyanova E. A., Sobolev B. P., Konyush-

- kin V. A., Fedorov P. P. Thermophysical characteristics of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  solid-solution crystals ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Crystallography Reports*. 2015;60(1):116–122. <https://doi.org/10.1134/s1063774515010186>
22. Попов П. А., Круговых А. А., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Кузнецов С. В., Федоров П. П. Теплопроводность монокристаллов  $\text{SrF}_2$ - $\text{BaF}_2$ . *Неорганические материалы*. 2021;57(6). <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060087>
23. Федоров П. П., Бучинская И. И., Ивановская Н. А., Коновалова В. В., Лаврищев С. В., Соболев Б. П. Фазовая диаграмма системы  $\text{CaF}_2$ - $\text{BaF}_2$ . *Доклады академии наук*. 2005;401(5): 652–654. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9140160>
24. Wrubel G. P., Hubbard B. E., Agladge N. I., Sievers A. G., Fedorov P. P., Klimenchenko D. I., Ryskin A. I., Campbell G. A. Glasslike two-level systems in minimally disordered mixed crystals. *Physical Review Letters*. 2006;96(23): 235503. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.96.235503>
25. Chang R. K., Lacina B., Pershan P. S. Raman scattering from mixed crystals  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  and  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{F}_2$ . *Physical Review Letters*. 1966;17(14): 755–778. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.17.755>
26. Басиев Т. Т., Васильев С. В., Дорошенко М. Е., Конюшкин В. А., Кузнецов С. В., Осико В. В., Федоров П. П. Эффективная генерация кристаллов твердых растворов  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ : $\text{Yb}^{3+}$  при диодной лазерной накачке. *Квантовая электроника*. 2007;37(10): 934–937. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23451108>
27. Lyapin A. A., Ermakov A. S., Kuznetsov S. V., Gushchin S. V., Ryabochkina P. A., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P. Upconversion luminescence of  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ - $\text{ErF}_3$  single crystals upon 1.5  $\mu\text{m}$  laser excitation. *Journal of Physics: Conference Series (SPbOPEN 2019)*. 2019;1410: 012086 (4 pp). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
28. Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Чернова Е. В., Попов П. А., Пынинков А. А., Нищев К. Н., Федоров П. П. Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ - $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Ho}, \text{Pr}$ ) с флюоритовой структурой. *Неорганические материалы*. 2020;56(9): 1027–1033. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110>
29. Ушаков С. Н., Усламина М. А., Нищев К. Н., Федоров П. П., Кузнецов С. В., Осико В. В. Исследование оптических центров ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах твердых растворов фторидов  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ - $\text{YbF}_3$ . *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(5): 607–611. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49317.278-19>
30. Zhang W., Liaw P. K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*. 2018;61(1): 2–21. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
31. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122: 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
32. Федоров П. П. Критерии образования фторидных стекол. *Неорганические материалы*. 1997;33(12): 1415–1424.
33. Rost C. M., Sacht E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*. 2016;6(1): 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
34. Chen X., Wu Y. High-entropy transparent fluoride laser ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;103(2): 750–756. <https://doi.org/10.1111/jace.16842>
35. Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. Morphological stability of solid-liquid interface during melt crystallization of solid solutions  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ . *Inorganic Materials*. 2008;44(13): 1434–1458. (Supplement). <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
36. Федоров П. П., Бучинская И. И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах. *Успехи химии*. 2012;81: 1–20. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17284651>
37. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Федоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
38. Кузнецов С. В., Александров А. А., Федоров П. П. Фторидная оптическая нанокерамика. *Неорганические материалы*. 2021;57(6). <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>

### Информация об авторах

Ушаков Сергей Николаевич, к. ф.-м. н., с. н. с. отдела нанотехнологий научного центра лазерных материалов и технологий института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук Москва; с. н. с. лаборатории технологии оптических материалов института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация; e-mail: ushserg63@mail.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-6420-6791>.

Усламина Мария Анатольевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории технологии оптических материалов института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация; e-mail: uslaminam@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0219-2643>.

*Пыненков Александр Алексеевич*, инженер НОЦ «Высокочистые материалы и элементы волоконной оптики и лазерной техники» института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация; e-mail: aleksyn@yandex.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0001-7546-7172>.

*Мишкин Владимир Петрович*, ведущий инженер лаборатории электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифрактометрии института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация; e-mail: Vladimirm1978@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7514-1906>.

*Нищев Константин Николаевич*, к. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, институт физики и химии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация; e-mail: nishchev@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7905-3700>.

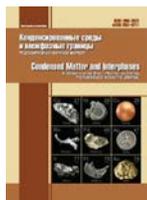
*Кузнецов Сергей Викторович*, к. х. н., в. н. с. лаборатории технологии наноматериалов для фотоники отдела нанотехнологий научного центра лазерных материалов и технологий института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

*Чернова Елена Владимировна*, м. н. с. института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: e-chernova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>.

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 22.01.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.95

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

## Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер

П. В. Шалаев<sup>1,2,3</sup> ✉, Е. В. Бондина<sup>2,3</sup>, Н. Н. Санькова<sup>4,5</sup>, Е. В. Пархомчук<sup>4,5</sup>, С. А. Долгушин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени Н. Ф. Гамалеи Минздрава России, ул. Гамалеи, 18, Москва 123098, Российская Федерация

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва 1124498, Российская Федерация

<sup>3</sup>ООО «Айвок», проезд 4922, д. 4, стр. 5, Зеленоград, Москва 124498, Российская Федерация

<sup>4</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Российская Федерация

<sup>5</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Российская Федерация

### Аннотация

Мультиплексный иммунофлуоресцентный анализ на основе микросфер является надёжным, точным и высокочувствительным методом обнаружения различных биомолекул. Однако в настоящее время широкому применению метода в клинической практике препятствует высокая стоимость реагентов для анализа – магнитных спектрально-кодированных микросфер. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методик синтеза микросфер, обладающих необходимыми свойствами. Цель работы заключалась в создании новых магнитных флуоресцентных микросфер, пригодных для использования в мультиплексном иммуноанализе.

Были синтезированы образцы магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер методами дисперсионной полимеризации и двухстадийного набухания. Проведены экспериментальные исследования геометрических параметров, флуоресценции, магнитных свойств синтезированных микросфер.

Результаты проведенных исследований показали, что перспективными для применения в иммунофлуоресцентном анализе являются микросферы, синтезированные методом дисперсионной полимеризации. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых диагностических мультиплексных тест-систем на основе спектрально-кодированных микросфер.

**Ключевые слова:** иммунофлуоресцентный анализ, планарный иммуноанализ, микросферы, флуоресценция, дисперсионная полимеризация, двухстадийное набухание

**Благодарности:** исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-03-2020-216 от 27.12.2019 г.). Авторы выражают благодарность к. х. н. В. С. Семейкиной (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) за помощь в проведении стадии набухания образца №2 и его последующей полимеризации.

**Для цитирования:** Шалаев П. В., Бондина Е. В., Санькова Н. Н., Пархомчук Е. В., Долгушин С. А. Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 108–121. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

✉ Шалаев Павел Владимирович, e-mail: shalaev.pv@gmail.com

© Шалаев П. В., Бондина Е. В., Санькова Н. Н., Пархомчук Е. В., Долгушин С. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Shalaev P. V., Bondina E. V., Sankova N. N., Parkhomchuk E. V., Dolgushin S. A. Synthesis and experimental study of liquid dispersions of magnetic fluorescent polystyrene microspheres. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 108–121. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

## 1. Введение

В настоящее время флуоресцентные микросферы получили широкое распространение в различных методах иммуноанализа. Иммунофлуоресцентный анализ на основе микросфер имеет ряд таких важных преимуществ, как возможность одновременного обнаружения нескольких аналитов в одном образце (мультиплексность), малый объем пробы, необходимый для анализа, а также высокие точность и чувствительность при высокой скорости проведения анализа.

Методы мультиплексного анализа на основе микросфер широко применяются в научных исследованиях, в медицине, биологии, иммунологии. Данные методы используются для детектирования нуклеиновых кислот [1], обнаружения канцерогенов и токсинов в пищевых продуктах [2, 3], обнаружения фосфорорганических пестицидов, вызывающих загрязнение окружающей среды [4], для диагностики онкомаркеров [5, 6] и различных инфекций [7], в том числе и для выявления коронавирусной инфекции COVID-19 [8].

Мультиплексность в современных методах анализа, как правило, достигается за счёт применения спектрально-кодированных микросфер [9]. Спектральное кодирование микросфер используется для создания разных типов микросфер, которым будут соответствовать исследуемые аналиты, и осуществляется путём окрашивания микросфер различными флуоресцент-

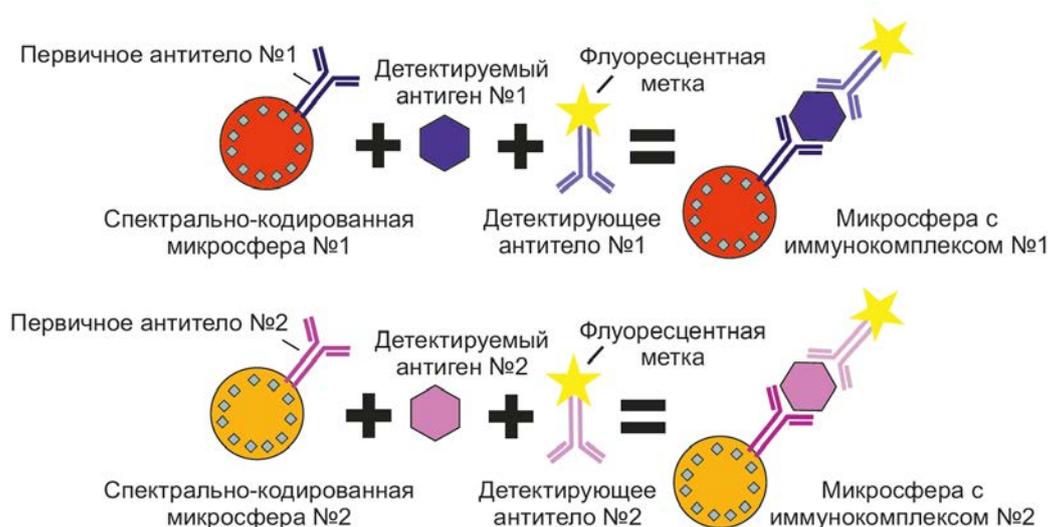
ными красителями в разной концентрации. Так, например, использование комбинации из трёх красителей в разных концентрациях позволяет закодировать до 500 типов микросфер [10].

В основе большинства методов мультиплексного иммуноанализа лежит специфическая реакция антиген-антитело. Формирование иммунокомплексов происходит на поверхности оптически кодированных полимерных микросфер. Например, так называемый «сэндвич»-метод подразумевает формирование иммунокомплексов «первичное антитело – детектируемый антиген – детектирующее антитело – флуоресцентная метка» на поверхности микросфер (рис. 1).

Считывание сигналов флуоресценции для идентификации микросфер и детектирования флуоресцентной метки в ходе мультиплексного иммуноанализа может осуществляться разными методами.

Широко используется подход на основе проточной цитометрии, в котором частицы анализируются в потоке поштучно [11]. В проточной ячейке частицы облучаются лазерным излучением, сигналы светорассеяния и флуоресценции от каждой частицы регистрируются при помощи детекторов на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) или лавинных фотодиодов (ЛФД).

В последние годы на смену проточной цитометрии приходит новый метод – планарный



**Рис. 1.** Формирование иммунокомплексов на поверхности микросфер в методе мультиплексного иммуноанализа

иммуноанализ на основе флуоресцентных магнитных микросфер [12]. В данном методе частицы иммобилизуются в одной плоскости при помощи магнита, после чего осуществляется возбуждение флуоресценции при помощи светодиодов и регистрация при помощи ПЗС (прибор с зарядовой связью) либо КМОП-камеры с использованием необходимых светофильтров (рис. 2).

Анализ полученных изображений в разных каналах флуоресценции позволяет идентифицировать спектрально-кодированные микросферы. После идентификации микросфер таким же образом регистрируется сигнал от флуоресцентной метки с помощью соответствующего фильтра. При этом наличие или отсутствие флуоресценции от определенного типа микросферы указывает на наличие или отсутствие соответствующего аналита в образце. Кроме того, значение интенсивности флуоресценции может быть использовано для оценки концентрации аналита в образце, поскольку интенсивность флуоресценции зависит от количества аналита, связавшегося с микросферой [13].

Приборы, основанные на методе планарного иммуноанализа, являются более доступными, компактными и надежными по сравнению с анализаторами на основе проточной цитометрии [14].

Мультиплексный анализ на основе магнитных спектрально-кодированных микросфер является надёжным, точным и высокочувствительным методом [15]. Однако в настоящее время широкому применению метода в клинической практике препятствует высокая стоимость реагентов для анализа – магнитных спектрально-кодированных микросфер, обусловленная в первую очередь закрытой технологией.

Целью данной работы являлось создание новых магнитных флуоресцентных микросфер, пригодных для использования в мультиплексном иммуноанализе.

В рамках данной работы были синтезированы образцы магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер методами дисперсионной полимеризации и двухстадийного набухания. Проведены экспериментальные исследования геометрических параметров, флуоресценции, магнитных свойств с целью оценки возможности и перспективы применения синтезированных микросфер в мультиплексном иммунофлуоресцентном анализе.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реактивы

Для синтеза микросфер использовались следующие реактивы: стирол, «ч.», Россия (очищен вакуумной перегонкой с предварительным удалением ингибитора водным раствором NaOH); метилметакрилат, содержащий 10–110 ppm 4-метоксифенола в качестве ингибитора (99 %, ACROS Organics); дивинилбензол (80 % смесь изомеров, Aldrich), 2-этоксиэтанол, «ч.д.а.», Россия; тетрагидофуран, «ч.», Китай; этанол, 95 %; толуол, «ч.д.а.», «Реахим»; плуроник F-127, Sigma, BioReagent, ККМ = 950–1000 ppm; азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), «х.ч.», Россия; лаурилсульфат натрия, «ч.д.а.», «Реахим»; ацетон, «ч.д.а.», Россия; поливинилпирролидон (мол. масса – 40000 г/моль) «Sigma-Aldrich»; магнитная жидкость в керосине представлена компанией ООО «Нанокompозит», средний радиус частиц 9 нм, частицы стабилизированы олеиновой кислотой; вода деионизованная, 13–15 МОм см.

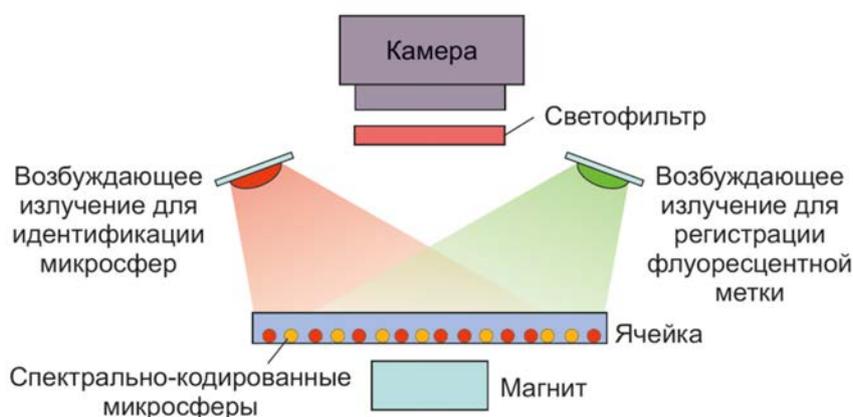


Рис. 2. Планарный иммуноанализ на основе флуоресцентных магнитных микросфер

## 2.2. Синтез микросфер

Синтез полимерных частиц основан на методе дисперсионной полимеризации (образец №1) [16–18] и методе двухстадийного набухания (образец № 2) [19, 20]. Основное требование к полимерным частицам исходит из использования «жестких» растворителей (например, толуола, тетрагидофурана) на стадии введения магнитных частиц и окрашивания флуоресцентными красителями. Таким образом, частицы должны обладать высокой плотностью сшивки во избежание их растворения и чрезмерного набухания.

### 2.2.1. Синтез образца № 1 методом дисперсионной полимеризации

Синтез проводился в термостатируемом при температуре 74 °С реакторе, снабженном роторной мешалкой, обратным холодильником, воронкой для подачи реагентов и капилляром для продувания азотом. Число оборотов мешалки составляло 150 об/мин. В качестве реакционной среды использовали этанол. Отдельно на магнитной мешалке смешивали: 15 мл стирола и 0.41 г АИБН, 0.85 мл дивинилбензола-80 в 10 мл 2-этоксиэтанола вводили через 10 мин после начала инициации. СЭМ полученных частиц представлена на рис. 3а.

### 2.2.2. Синтез образца № 2 методом двухстадийного набухания

Сначала 1 г исходных полимерных частиц, предварительно полученных методом дисперсионной полимеризации (рис. 4а), с молекулярной массой порядка 10 000 Да диспергировали в 50 мл водного раствора лаурилсульфата натрия (0.25 вес. %) с помощью ультразвуковой ванны в течение 30 мин. Затем к раствору при-

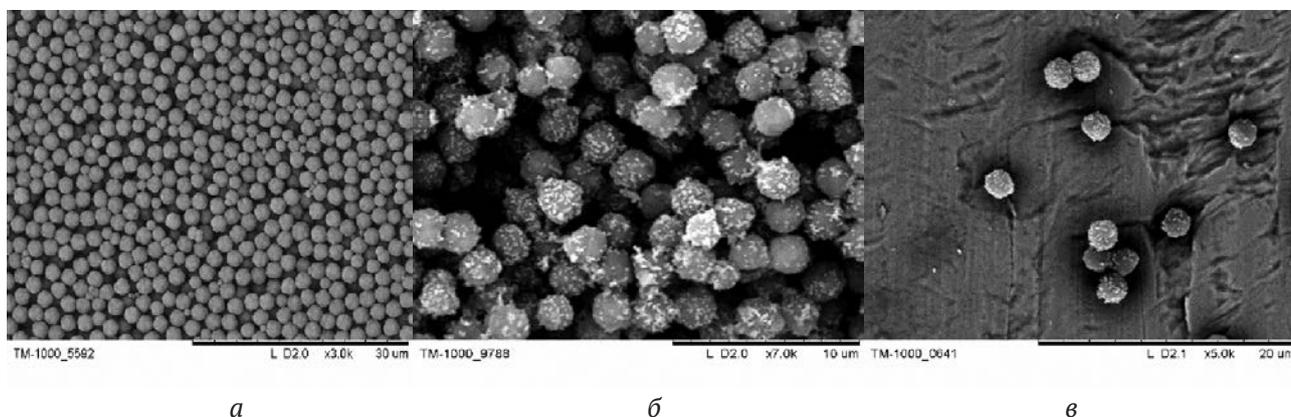
бавляли эмульсию, содержащую 10 мл ацетона в 50 мл 0.25 вес. % раствора лаурилсульфата натрия, и оставляли перемешиваться на 12 часов при температуре 25 °С для проведения первой стадии набухания.

На следующей стадии к полученной смеси прибавляли эмульсию мономера, состоящую из 1 мл стирола, 1 мл метилметакрилата, 2 мл сшивающего агента (дивинилбензола-80) с растворенным инициатором (АИБН, 1–2 вес. % по отношению к мономерам) в 50 мл 0.25 вес. % раствора лаурилсульфата натрия, и оставляли для второй стадии набухания на 8–12 часов.

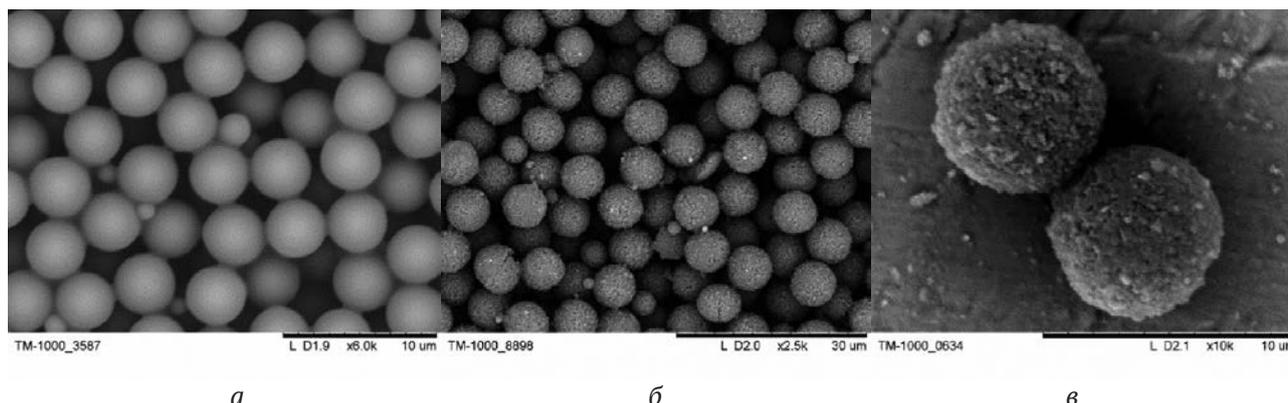
Для проведения полимеризации в реакционную смесь добавляли 50 мл 1 вес. % раствора стабилизатора поливинилпирролидона-40, температуру смеси поднимали до 70 °С и выдерживали в течение 10-ти часов. Полученную суспензию промывали водой (3 раза) и этиловым спиртом (3 раза) для удаления непрореагировавшего мономера и мелких побочных частиц. СЭМ частиц после двухстадийного набухания представлена на рис. 4а.

### 2.3. Методика введения магнитных частиц в полимерные микросферы

Полимерные частицы центрифугировали в этаноле три раза по 20 мин при относительном центробежном ускорении 907 g в случае образца № 1, и при 403 g в случае образца № 2, на центрифуге ThermoFisher Heraeus Labofuge 200, после чего их переводили в бутанол-1 и центрифугировали в бутаноле еще три раза при тех же параметрах центрифугирования. Затем, по каплям, добавляли магнитную жидкость в толуоле, при воздействии ультразвука на сосуд объемом 5 мл в УЗ ванне VGT-1613QTD объемом 1.3 л



**Рис. 3.** Снимки СЭМ: а) исходного образца № 1 полученного методом дисперсионной полимеризации; б) образца № 1 после нанесения магнитных частиц; в) образца №1 после нанесения красителя и магнитных частиц



**Рис. 4.** Снимки СЭМ: а) исходного образца №2; б) образца №2 после двухстадийного набухания; в) образца №2 после нанесения красителя и магнитных частиц

с рабочей частотой ультразвуковых колебаний 40 кГц. Частицы подвергали ультразвуковой обработке не менее двух часов, после чего их отделяли центрифугированием три раза по 20 мин при 45 g от магнитных частиц, не закрепившихся на сферах. Частицы многократно промывали этанолом и водой, отделяя их постоянными магнитами (Nd–Fe–B) с силами на отрыв: 2.35, 8.62, 20.65 кг, выделяя при этом среднюю фракцию частиц. Для последующего окрашивания частиц их переводили в деионизованную воду, содержащую 0.5 мас. % плуроник F-127.

**2.4. Методика введения красителей в полимерные микросферы**

Цианиновые флуоресцентные красители Су5 и Су5.5 (рис. 5) вводили в частицы диффузионным методом [21]. Красители растворяли в среде тетрагидрофурана и по каплям добавляли к известному количеству полимерных магнитных частиц, диспергированных в деионизованной воде, содержащей 0.5 мас. % плуроник F-127.

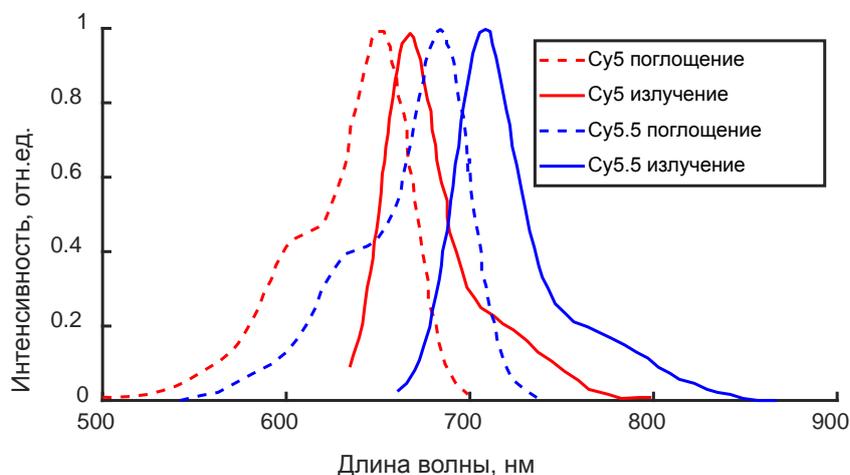
Красители оставляли диффундировать в полимерные сферы при 40 °С в течение 6-ти часов при постоянном перемешивании на шейкере УТ-4331S. Сферы отделяли магнитом и промывали водой несколько раз, после чего их переводили в деионизованную воду.

**2.5. Методы исследований**

Исследование геометрических параметров образцов осуществлялось методами оптической и электронной микроскопии, а также методом динамического рассеяния света (ДРС).

Снимки методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с помощью микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония).

В экспериментах по оптической микроскопии использовался оптический микроскоп ЛОМО БИОЛАМ М-1 (АО «ЛОМО», Россия). Для обработки и автоматического анализа изображений использовалось ПО ImageJ (NIH, США). Для получения статистически достоверных результатов в ходе автоматического анализа изображений



**Рис. 5.** Спектры поглощения и флуоресценции красителей Су5 и Су5.5

жений измерялись геометрические параметры не менее 500 частиц каждого образца.

В методе динамического рассеяния света (ДРС) исследуемая жидкая дисперсия частиц облучается лазером и регистрируется рассеянное лазерное излучение. Поскольку частицы находятся в непрерывном броуновском движении, возникают локальные неоднородности показателя преломления, которые при прохождении света через среду приводят к возникновению флуктуаций интенсивности рассеянного света. На основе анализа временной автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света измеряется коэффициент диффузии. Гидродинамический радиус частиц затем рассчитывается по формуле Стокса–Эйнштейна.

Метод ДРС применялся для исследования синтезированных образцов на предмет наличия в них крупных агрегатов частиц. Согласно теории рассеяния света для малых частиц радиуса  $R$ , с показателем преломления  $n_1$  в жидкости с показателем преломления  $n_2$  интенсивность рассеянного излучения  $I$  равна:

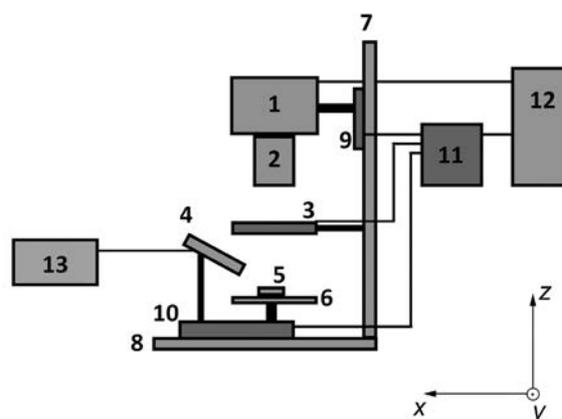
$$I = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \psi I_0, \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние от области рассеяния до точки наблюдения,  $\lambda$  – длина волны падающего светового пучка,  $n$  – относительный показатель преломления ( $n_2/n_1$ ),  $\psi$  – угол между направлением поляризации падающей волны и направлением рассеяния,  $I_0$  – интенсивность падающего излучения,  $I$  – интенсивность рассеянного излучения. Из формулы (1) можно видеть, что интенсивность рассеянного света определяется радиусом частицы в шестой степени. Таким образом, при анализе смеси частиц различных размеров методом ДРС интенсивность рассеянного света от частиц большего размера будет значительно выше. В связи с этим метод позволяет регистрировать даже небольшие концентрации крупных частиц в образце жидкой дисперсии.

Измерения методом ДРС проводились с помощью анализатора размеров частиц Photocor Complex (ООО «Фотокор», Россия). При измерениях использовался лазер с длиной волны 657 нм. Измерения проводились при температуре 23 °С. При расчёте гидродинамического радиуса частиц использовалось значение вязкости воды при заданной температуре – (0.9 сП), показатель преломления среды – 1.332. АКФ измерялась для угла рассеяния 30°, время накопления

АКФ составляло 30 секунд. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений.

Для получения флуоресцентных изображений спектрально-кодированных микросфер была разработана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 6. Образец суспензии микросфер помещался в оптическую ячейку на предметном столе и освещался лазером. Для возбуждения флуоресценции цианиновых красителей использовался лазер с длиной волны 635 нм CPS635F (Thorlabs Inc., США). Для регистрации флуоресценции использовались полосовые фильтры 661/20 нм и 700/13 нм BrightLine (Semrock, США), для Cy5 и Cy5.5 соответственно.



**Рис. 6.** Схема экспериментальной установки для флуоресцентной микроскопии микросфер: 1 - камера, 2 - объектив микроскопа, 3 - моторизованное колесо фильтров, 4 - лазер, 5 - ячейка с образцом, 6 - предметный столик, 7, 8 - вертикальная и горизонтальная направляющие, 9 - линейный транслятор для перемещения камеры вдоль оси  $z$ , 10 - линейный транслятор для перемещения образца вдоль осей  $x, y, z$ , 11 - контроллер линейных трансляторов, 12 - ПК, 13 - контроллер мощности лазера

Для получения флуоресцентных изображений микросфер использовались высокочувствительная ПЗС-камера Kingfisher 6MP (Raptor Photonics, Великобритания) и 20-кратный объектив микроскопа. Анализ полученных изображений проводился с использованием программы ImageJ.

Для оценки магнитных свойств частиц проводился также анализ образцов в анализаторе QuattroPlex (ООО «Айвок», Россия). Прибор предназначен для мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа на основе магнитных спектрально-кодированных микросфер. В ходе

анализа микросферы иммобилизуются в прочной ячейке при помощи магнита, после чего осуществляется получение флуоресцентных изображений в разных каналах флуоресценции. На основе получаемых изображений можно сделать выводы о магнитных свойствах частиц.

### 3. Результаты и обсуждение

Несмотря на значительную трудоемкость двухстадийного набухания, метод стал на сегодня одним из основных для получения частиц размером более двух мкм [22–24]. Соответствующая теоретическая база метода активно развивалась из-за проблем с качеством продукта, получаемого альтернативным методом – дисперсионной полимеризацией. Для применения частиц в мультиплексном иммунофлуоресцентном анализе они должны выдерживать «жесткие» растворители (например, толуол, тетрагидрофуран и т. п.), которые применяются в диффузионном методе окрашивания и методе введения наночастиц магнетита. Частицы, отвечающие таким требованиям, теоретически можно получить методом дисперсионной полимеризации: полимеризацию проводят в присутствии большой доли сшивающего агента по отношению к основному мономеру. Однако существенным недостатком метода дисперсионной полимеризации в присутствии значительного количества сшивающего агента является неконтролируемая агрегация частиц и высокое значение коэффициента полидисперсности получаемых частиц [25]. В последние годы для решения вышеуказанных проблем в методе дисперсионной полимеризации было предложено добавлять сшивающий агент после окончания нуклеации первичных частиц. Но задача определения оптимального момента добавления сшивающего агента не является тривиальной ввиду широкого диапазона условий, в которых обычно проводится синтез с целью получения нужного размера частиц и степени полидисперсности. Более того, не ясным остается то, как повлияет время добавление сшивающего агента на плотность сшивки в полученной частице [26]. Поэтому было проведено сравнение свойств частиц, полученных этими двумя методами для выбора частиц с нужными свойствами: степенью монодисперсности, долей примесей неправильной формы, магнитными свойствами, разбросом яркости флуоресценции.

#### 3.1. Размер частиц

Для обоих образцов микросфер были получены микрофотографии методом оптической

микроскопии. В результате автоматического анализа изображений были получены сведения о среднем размере частиц, который составил  $2.2 \pm 0.7$  мкм для образца № 1 и  $6.5 \pm 0.4$  мкм для образца № 2.

Оптимальный размер частиц для применения в иммунофлуоресцентном анализе на основе микросфер определяется инструментальным и биохимическим факторами. Так, возможность применения частиц малого диаметра (менее 0.5 мкм) ограничена сложностью их детектирования, а также низкой степенью адсорбции аналита, связанной с малой площадью поверхности микросфер. Данные факторы значительно снижают чувствительность анализа. В то же время большая площадь поверхности микросфер (диаметра более 9 мкм) может послужить причиной неравномерного распределения аналита в процессе анализа, а также причиной большого расхода дорогостоящих реагентов (в первую очередь – антител). Так, например, магнитные полистирольные микросферы, приготовленные методом распылительной суспензионной полимеризации, имеют узкое распределение по размерам, но большой средний диаметр – около 10 мкм [27].

Таким образом, микросферы размером 2.2 и 6.5 мкм являются подходящими для использования в иммунофлуоресцентном анализе.

#### 3.2. Форма частиц

Отличие формы частиц от сферической затрудняет анализ изображений в процессе иммунофлуоресцентного анализа и негативно сказывается на его точности [28].

С целью количественной оценки данного параметра на основе полученных микрофотографий образцов был измерен коэффициент округлости  $k_c$  частиц:

$$k_c = 4\pi \frac{A}{P^2}, \quad (2)$$

где  $A$  – площадь частицы, а  $P$  – длина её внешней границы на изображении. Таким образом, значение  $k_c = 1$  соответствует идеальной окружности, а значения  $k_c$ , приближающиеся к 0, соответствуют более вытянутой форме частиц.

Измеренные значения коэффициента округлости составили  $0.90 \pm 0.02$  для образца № 1 и  $0.92 \pm 0.02$  для образца № 2. Таким образом, для обоих синтезированных образцов отличие формы частиц от сферической является незначительным и не будет оказывать негативного влияния на результаты анализа.

### 3.3. Степень монодисперсности

Также важным параметром является монодисперсность частиц. Во-первых, высокая степень монодисперсности необходима для точной идентификации микросфер, так как интенсивность флуоресценции отдельной микросферы зависит от её размера. Это особенно важно в случае кодирования микросфер разной концентрацией флуоресцентного красителя.

Во-вторых, от степени монодисперсности будет зависеть точность определения концентрации аналита, поскольку кинетика реакции на поверхности микросферы и интенсивность флуоресценции метки зависят от площади поверхности частицы [29].

Результаты исследования методом оптической микроскопии указывают на достаточно высокую степень монодисперсности обоих образцов – коэффициент вариации составил 7.4 % для образца № 1 и 6.2 % для образца № 2.

Для сравнения, в работе [30] описываются микросферы, синтезированные методом дисперсионной полимеризации в спиртовой среде, коэффициент вариации размеров которых составил от 14.2 до 21.7 % в зависимости от количества стабилизатора.

### 3.4. Наличие примесей и агрегатов частиц

Наличие агрегатов частиц может оказывать негативное влияние на результаты иммунофлуоресцентного анализа, поскольку такие частицы в ходе анализа либо будут давать ложный сигнал флуоресценции, либо не будут учитываться в анализе, в зависимости от параметров оптической системы и параметров обработки изображений прибора [31].

На полученных микрофотографиях синтезированных образцов присутствовали отдельные частицы неправильной формы. Была измерена относительная концентрация примесей  $c_{imp}$  по данным оптической микроскопии:

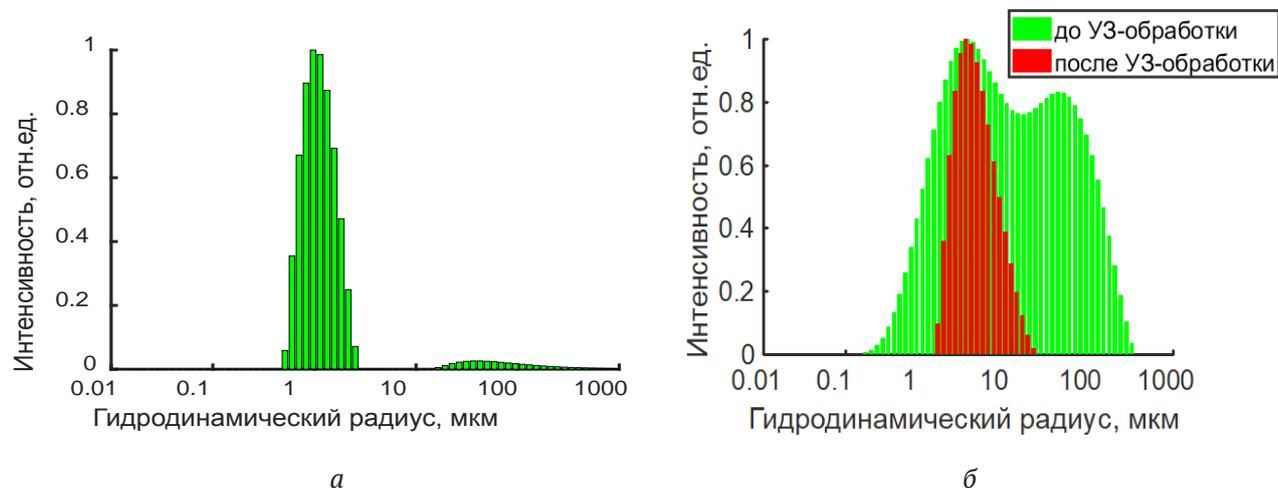
$$c_{imp} = \frac{N_{imp}}{N} \times 100 \%$$

где  $N_{imp}$  – количество примесей,  $N$  – общее количество частиц. К примесям относили распознанные на изображениях частицы, имеющие коэффициент округлости менее 0.8 или диаметр, отличающийся от среднего значения более чем на 30 %.

Измеренное значение  $c_{imp}$  составило 4.1 % для образца № 1 и 8.4 % для образца № 2. При этом значительную часть примесей составляли крупные агрегаты частиц. Поскольку по данным оптической микроскопии затруднительно отличить агрегаты частиц от близко расположенных на микрофотографии частиц, синтезированные образцы жидких дисперсий микрочастиц были исследованы методом ДРС. Метод ДРС позволяет зарегистрировать даже небольшие концентрации крупных частиц в образце жидкой дисперсии.

В результате было установлено, что в составе жидкой дисперсии микросфер образца № 2 присутствуют частицы больших размеров, в то время как образец №1 практически не содержит крупных агрегатов частиц (рис. 7).

Образец №2 был подвергнут обработке ультразвуком в ультразвуковой ванне с частотой 22 кГц и мощностью 75 Вт в течение 5 минут. В результате повторного измерения было установле-



**Рис. 7.** Распределения интенсивности рассеянного света по размерам частиц для образцов № 1 (а) и № 2 (б)

но, что агрегаты больших размеров в дисперсии отсутствовали (рис. 7б). Таким образом, можно сделать вывод, что частицы в образце № 2 более склонны к агрегации в сравнении с образцом № 1.

Однако для предотвращения агрегации могут быть использованы поверхностно-активные вещества и стабилизаторы, кроме того, при использовании в иммунофлуоресцентном анализе частицы имеют оболочку из карбоксильных групп, препятствующую агрегации частиц [32, 33].

Таким образом, выявленную склонность к агрегации частиц в образце №2 следует учитывать при дальнейшей работе с микросферами, однако она не является фактором, препятствующим применению микросфер в методах иммуноанализа.

### 3.5. Магнитные свойства

Для возможности использования микросфер в планарном иммуноанализе они должны обладать достаточными магнитными свойствами, например, за счёт высокого содержания магнетита [34]. Это условие обусловлено необходимостью иммобилизации микросфер в ячейке при помощи магнита для проведения анализа [35].

В данной работе наличие магнитных свойств у образцов синтезированных микросфер оценивалось визуально, при помощи оптического микроскопа. К ячейке с микросферами в жидкой дисперсии подносился неодимовый магнит. После чего микросферы обоих образцов выстраивались вдоль линий магнитной индукции, что свидетельствует о наличии у микросфер магнитных свойств.

Эффективность иммобилизации микросфер в ячейке при помощи магнита оценивалось путём анализа образцов в приборе для мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа QuattroPlex. В ходе анализа микросферы иммобилизовались в проточной ячейке при помощи магнита, после чего осуществлялось получение флуоресцентных изображений в разных каналах флуоресценции.

В результате проведённого исследования было установлено, что магнитные свойства микросфер обоих образцов позволяют, во-первых, собрать микросферы из всего объёма ячейки в одной плоскости при помощи магнита, во-вторых удерживать их неподвижно в течение времени, необходимого для получения флуоресцентных изображений в нескольких каналах (порядка 1 минуты), предотвращая смещение микросфер под действием силы тяжести, что также немаловажно, поскольку смещение микросфер

на изображениях, полученных в разных каналах, не позволяет учитывать их при анализе изображений в процессе мультиплексного иммуноанализа.

### 3.6. Флуоресценция

Микросферы каждого типа были окрашены флуоресцентными красителями Cy5 и Cy5.5 по отдельности, а также обоими красителями в разной концентрации.

Были исследованы такие параметры флуоресценции синтезированных микросфер как интенсивность флуоресценции (яркость микросфер на изображении) и равномерность распределения красителя.

Яркость микросфер на изображении сравнивалась с яркостью эталонных частиц. Следует отметить, что эталонные частицы содержали в составе другие флуоресцентные красители, и для получения изображений использовались соответствующие им фильтры. В остальном условия эксперимента были идентичны. Цель данного эксперимента заключалась в том, чтобы выяснить возможно ли получение флуоресцентных изображений образцов синтезированных микросфер с сопоставимым временем выдержки камеры, а также сделать выводы о необходимой концентрации красителя.

В качестве эталонных использовались микросферы Luminex с наибольшей и наименьшей концентрацией красителя (12 и 78 регион).

Получаемые 16-битные изображения содержат распределение  $2^{16}$  градаций яркости. Выдержка камеры подбиралась таким образом, чтобы микросферы с наименьшей концентрацией красителя были различимы (чтобы значение их яркости на изображении в два раза превышало среднее значение яркости для фонового шума), при условии, что микросферы с наибольшей концентрацией красителя не были засвечены на изображении (т. е. значение их яркости на изображении не превышало 65 535 усл.ед.).

Анализ полученных изображений проводился с использованием ПО ImageJ. Отдельные частицы идентифицировались по пороговому значению интенсивности на изображении. Затем измерялась средняя интенсивность на изображении каждой обнаруженной частицы. Во избежание ложного распознавания двух агрегированных частиц как одной, игнорировались частицы со значением округлости менее 0.8. Значение округлости вычислялась по формуле (2).

В результате, для синтезированных образцов выбранное значение выдержки в обоих каналах

флуоресценции (соответствующих Су5 и Су5.5) составило 5 секунд для образца № 1 и 20 секунд для образца №2, при выдержке 3.5 секунды для эталонных микросфер. Таким образом, можно сделать вывод, что для образца № 1 выбранные концентрации красителя близки к оптимальным, а для образца № 2 следует увеличить концентрацию красителя, чтобы сократить время анализа.

Равномерность распределения красителя для отдельных микросфер одного образца является важным параметром, поскольку определяет разброс яркости микросфер на изображении. В связи с тем, что динамический диапазон камеры ограничен, от разброса яркости микросфер одного типа зависит максимально возможное количество различимых типов микросфер и, следовательно, мультиплексность анализа.

На основе анализа полученных изображений были рассчитаны значения коэффициента вариации интенсивности флуоресценции, характеризующие разброс яркости микросфер одного типа (табл. 1). В работе [36] описан метод синтеза частиц, обладающих высокой степенью однородности и имеющих коэффициент вариации флуоресценции 3.7 %, однако такие частицы имеют достаточно большой размер (от 10 мкм) и не являются магнитными. Поэтому в качестве эталонных частиц для сравнения были выбраны

магнитные флуоресцентные микросферы Luminox. Анализ проводился по 5 флуоресцентным изображениям для каждого образца микросфер в обоих каналах флуоресценции.

Можно заметить, что для микросфер образца № 2 характерен большой разброс яркости в обоих каналах флуоресценции. Таким образом, наиболее равномерное распределение флуоресцентного красителя имеет образец № 1, что делает его более перспективным для применения в иммунофлуоресцентном анализе.

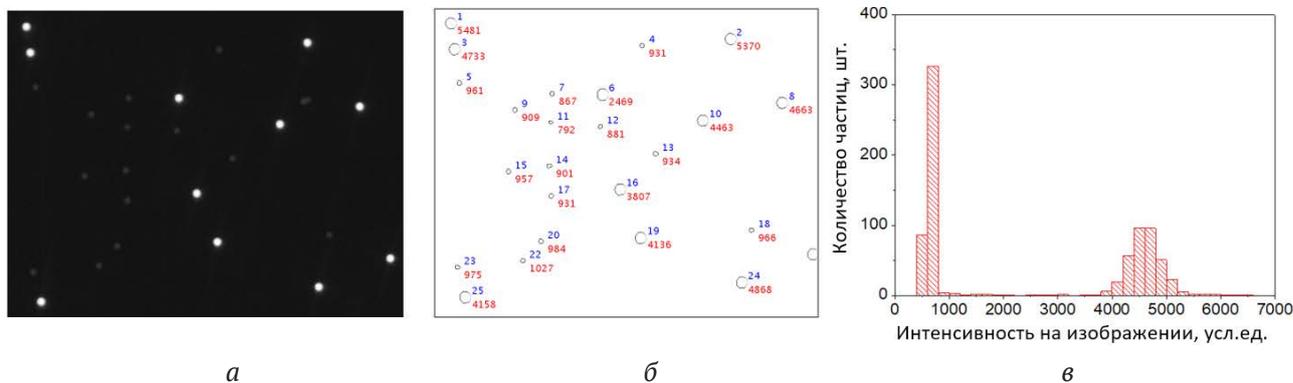
Были также получены флуоресцентные изображения для смеси двух типов микросфер образца № 1, различающихся концентрацией одного красителя. В результате была показана возможность идентификации микросфер с разной концентрацией красителя по яркости на изображении (рис. 8).

Были также получены флуоресцентные изображения двух типов микросфер образца № 1, содержащих оба флуоресцентных красителя в разной концентрации.

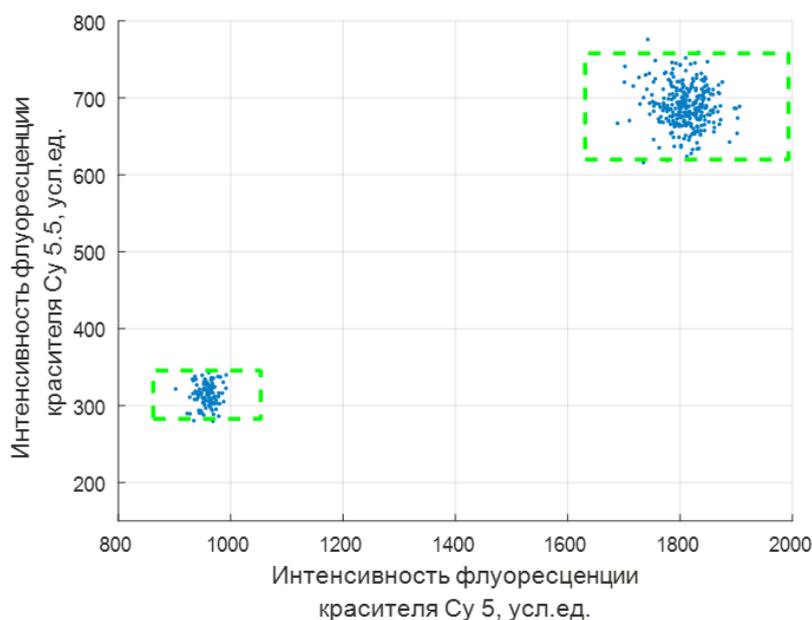
В результате анализа полученных изображений было показано, что коэффициент вариации интенсивности флуоресценции на изображении для обоих типов флуоресцентных красителей и для обоих образцов микросфер с различной концентрацией красителей также составляет менее 10 % (рис. 9).

**Таблица 1.** Коэффициент вариации интенсивности флуоресценции микросфер

Образец	Коэффициент вариации интенсивности флуоресценции, %	
	Су5 / Краситель 1	Су5.5 / Краситель 2
Образец № 1	8.8±0.2	9.4±0.3
Образец № 2	16.1±0.6	19.6±0.8
Эталонные микросферы	7.4±0.2	7.9±0.2



**Рис. 8.** а) Фрагмент полученного флуоресцентного изображения смеси микросфер образца № 1 с высокой и низкой концентрацией красителя Су5; б) анализ того же фрагмента изображения: верхнее число – номер обнаруженной на изображении частицы, нижнее число – средняя интенсивность флуоресценции обнаруженной частицы; в) распределение микросфер с различной интенсивностью флуоресценции на полученном изображении



**Рис. 9.** Результат анализа полученных флуоресцентных изображений двух типов микросфер с красителями Cy5 и Cy5.5 образца № 1. Пунктирные прямоугольники соответствуют 10 % отклонению от среднего значения

Низкий коэффициент вариации интенсивности флуоресценции позволяет закодировать путём внесения разной концентрации флуоресцентного красителя большое количество типов микросфер – не менее 36 регионов, что является достаточным для подавляющего большинства применений метода мультиплексного иммунофлуоресцентного анализа.

#### 4. Выводы

В результате проведённых исследований было установлено, что микросферы в обоих образцах имеют оптимальные размеры для использования в иммунофлуоресцентном анализе и высокую степень монодисперсности, не содержат статистически значимого количества примесей неправильной формы. Магнитные свойства микросфер обоих образцов позволяют быстро и надёжно иммобилизовать микросферы в одной плоскости измерительной ячейки при помощи магнита. В то же время для микросфер, синтезированных методом двухстадийного набухания, характерен большой разброс яркости флуоресценции. Поэтому с точки зрения равномерности распределения флуоресцентного красителя более перспективным для применения в иммунофлуоресцентном анализе представляется использование микросфер, синтезированных методом дисперсионной полимеризации.

Была показана возможность идентификации микросфер с различными красителями и разной концентрацией красителей на изображении. Низкий коэффициент вариации интенсивности флуоресценции даёт возможность использовать в иммунофлуоресцентном анализе большое количество типов спектрально-кодированных микросфер, и, следовательно, выявлять большое количество патогенов одновременно. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых диагностических мультиплексных тест-систем на основе спектрально-кодированных микросфер.

#### 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. Gu Z., Zhao, S., Xu G., Chen C., Wang Y., Gu H., Xu H. Solid-phase PCR based on thermostable, encoded magnetic microspheres for simple, highly sensitive and multiplexed nucleic acid detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;298: 126953. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126953>
2. Su R., Tang X., Feng L., Yao G. L., Chen J. Development of quantitative magnetic beads-based flow cytometry fluorescence immunoassay for aflatoxin B1. *Microchemical Journal*: 2020;155: 104715. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104715>

org/10.1016/j.microc.2020.104715

3. Klisara N., Peters J., Haasnoot W., Nielen M. W., Palaniappan A., Liedberg B. Functional fluorescence assay of botulinum neurotoxin A in complex matrices using magnetic beads. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 2019;281: 912–919. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.100>

4. Jin M., Luo J., Dou X., Yang M., Fan Z. A sensitive cytometric bead array for chlorpyrifos using magnetic microspheres. *Microchemical Journal*. 2020;156: 104847. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104847>

5. Ding L., Chen X., He L., Yu F., Yu S., Wang J., Qu L. Fluorometric immunoassay for the simultaneous determination of the tumor markers carcinoembryonic antigen and cytokeratin 19 fragment using two kinds of CdSe/ZnS quantum dot nanobeads and magnetic beads. *Microchimica Acta*. 2020;187(3): 1–8. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-019-3914-7>

6. Wei X., Bian F., Cai X., Wang Y., Cai L., Yang J., Zhao Y. Multiplexed detection strategy for bladder cancer microRNAs based on photonic crystal barcodes. *Analytical Chemistry*. 2020;92(8): 6121–6127. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c00630>

7. Priest J. W., Moss D. M. Measuring cryptosporidium serologic responses by multiplex bead assay. In: Mead J., Arrowood M. (eds). *Cryptosporidium. Methods in Molecular Biology*, vol. 2052. New York, NY: Humana; 2020. 61–85 p. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9748-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9748-0_5)

8. Chen J. H.-K., Yip C. C.-Y., Chan J. F.-W., Poon R. W. S., To K. K.-W., Chan K. H., Yuen K. Y. Clinical performance of the luminex NxTAG CoV extended panel for SARS-CoV-2 detection in nasopharyngeal specimens of COVID-19 patients in Hong Kong. *Journal of Clinical Microbiology*. 2020;58(8): e00936-20. <https://doi.org/10.1128/jcm.00936-20>

9. Wilson R., Spiller D. G., Prior I. A., Veltkamp K. J., Hutchinson A. A simple method for preparing spectrally encoded magnetic beads for multiplexed detection. *ACS Nano*. 2007;1(5): 487–493. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn700289m>

10. Graham H., Chandler D. J., Dunbar S. A. The genesis and evolution of bead-based multiplexing. *Methods*. 2019;158: 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2019.01.007>

11. Ligler F. S., Kim J. S. *The Microflow Cytometer*. Boca Raton: Pan Stanford Publ.; 2010. 394 p. <https://doi.org/10.1201/9780429109157>

12. Dunbar S. A. Bead-based suspension arrays for the detection and identification of respiratory viruses. In: Tang Y. W., Stratton C. (eds) *Advanced techniques in diagnostic microbiology*. Boston, MA; Springer: 2013. 813–833 pp. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3970-7\\_42](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3970-7_42)

13. Mountjoy K. G. ELISA versus LUMINEX assay for measuring mouse metabolic hormones and cytokines: sharing the lessons I have learned. *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*. 2020: 1–20. <https://doi.org/10.1080/15321819.2020.1838924>

14. Ligler F. S., Erickson J. S., Golden J. P., Kim J. S., Nasir M., Howell P. J., Thangawng A. L., Hilliard L., Anderson G. P. Microflow cytometer. In: *Proc. SPIE 7167, Frontiers in Pathogen Detection: From Nanosensors to Systems, 71670N, 19 February 2009*. <https://doi.org/10.1117/12.807671>

15. Germeraad E. A., Achterberg R.P., Venema S., Post J., de Leeuw O., Koch G., van der Wal F.J., Beersens N. The development of a multiplex serological assay for avian influenza based on Luminex technology. *Methods*. 2019;158: 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2019.01.012>

16. Choi J., Kwak, S. Y., Kang S., Lee S. S., Park M., Lim S., Hong S. I. Synthesis of highly crosslinked monodisperse polymer particles: effect of reaction parameters on the size and size distribution. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002;40(23): 4368–4377. <https://doi.org/10.1002/pola.10514>

17. Barrett K. E. *Dispersion polymerization in organic media*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1975. 338 p.

18. Lok K. P., Ober C. K. Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene. *Canadian Journal of Chemistry*. 1985;63(1): 209–216. <https://doi.org/10.1139/v85-033>

19. Ugelstad J., Mork P. C., Kaggerud K. H., Ellingsen T., Berge A. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1980;13(1-2): 101–140. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)87003-5](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)87003-5)

20. Ugelstad J., Mfutakamba H. R., Mørk P. C., Ellingsen T., Berge A., Schmid R., Nustad K. Preparation and application of monodisperse polymer particles. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1985;72(1): 225–240. <https://doi.org/10.1002/polc.5070720125>

21. Lee J. H., Gomez I. J., Sitterle V. B., Meredith J. C. Dye-labeled polystyrene latex microspheres prepared via a combined swelling-diffusion technique. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;363(1): 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.047>

22. Ugelstad J.; Kaggerud K. H.; Hansen F. K.; Berge A. Absorption of low molecular weight compounds in aqueous dispersions of polymer-oligomer particles. A two step swelling process of polymer particles giving an enormous increase in absorption capacity. *Die Makromolekulare Chemie*. 1979;180(3): 737–744. <https://doi.org/10.1002/macp.1979.021800317>

23. Okubo M., Shiozaki M., Tsujihiro M., Tsukuda Y. Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method. *Colloid and Polymer Science*. 1991;269(3): 222–226. <https://doi.org/10.1007/bf00665495>
24. Bedre J., Chandler D., Mize B. *Method and system for manufacture and use of macroporous beads in a multiplex assay*. Patent US9745438B2. 2009. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US9745438B2>
25. Song J.S., Winnik M.A. Cross-linked, monodisperse, micron-sized polystyrene particles by two-stage dispersion polymerization. *Macromolecules*. 2005;38(20): 8300–8307. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma050992z>
26. Gao H., Matyjaszewski K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(4): 317–350. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.001>
27. Yang C., Guan Y., Xing J., Liu J.; Shan G., An Z., Liu H. Preparation of magnetic polystyrene microspheres with a narrow size distribution. *AIChE Journal*. 2005;51(7): 2011–2015. <https://doi.org/10.1002/aic.10467>
28. Šálek P., Horák D. Hypercrosslinked polystyrene microspheres by suspension and dispersion polymerization. *e-Polymers*. 2011;11(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2011.11.1.688>
29. Kawaguchi H. Functional polymer microspheres. *Progress in Polymer Science*. 2000;25(8): 1171–1210. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00024-1)
30. Hong J., Lee J., Rhym Y. M., Kim D. H., Shim S. E. Polyelectrolyte-assisted synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization and the subsequent formation of silica shell. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;344(2): 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.001>
31. Liu N., Li Y., Liang W., Liu Y. Fluorescence-encoded polystyrene microspheres for the application of suspension array technology. *Materials for Biomedical Engineering*. 2019: 221–267. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818433-2.00007-8>
32. Tobias C., Climent E., Gawlitza K., Rurack K. Polystyrene microparticles with convergently grown mesoporous silica shells as a promising tool for multiplexed bioanalytical assays. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;13(1): 207–218. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c17940>
33. Serkhacheva N. S., Gainanova A. A., Kuz'micheva G. M., Podbelskiy V. V., Sadovskaya N. V., Zybinskiy A. M., Domoroshchina E. N., Dorokhov A. V., Chernyshev V. V., Prokopov N. I., Gerval'd A. Yu. Composites based on polystyrene microspheres with nano-scaled titanium dioxide. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2015;20(8): 743–753. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2015.1081190>
34. Liu G., Guan Y., Ge Y., Xie L. Preparation of monodisperse magnetic polystyrene microspheres and its surface chemical modification. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;120(6): 3278–3283. <https://doi.org/10.1002/app.33495>
35. Pushparaj P. N. Multiple analyte profiling (xMAP) technology coupled with functional bioinformatics strategies: potential applications in protein biomarker profiling in autoimmune inflammatory diseases. In: Shaik N., Hakeem K., Banaganapalli B., Elango R. (eds). *Essentials of Bioinformatics, Volume II*. Springer, Cham.; 2019. 151–165 pp. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-18375-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-18375-2_9)
36. Fulwyler M. J., Perrings J. D., Cram L. S. Production of uniform microspheres. *Review of Scientific Instruments*. 1973;44(2): 204–206. <https://doi.org/10.1063/1.1686082>

### Информация об авторах

*Шалаев Павел Владимирович*, инженер, Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почётного академика Н. Ф. Гамалеи Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва; аспирант, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники, Зеленоград; ведущий инженер-разработчик, общество с ограниченной ответственностью «Айвок», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; e-mail: shalaev.pv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0552-9715>.

*Бондина Екатерина Владимировна*, магистрант, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; e-mail: инженер, общество с ограниченной ответственностью «Айвок», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; e-mail: e\_bondina97@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1986-7961>.

*Санькова Наталья Николаевна*, аспирант, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск; м. н. с., Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: natali\_9999@bk.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1913-5293>.

*Пархомчук Екатерина Васильевна*, к. х. н., с. н. с., Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск; с. н. с., Федеральный исследовательский центр «Инсти-

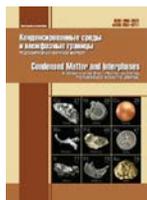
тут катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Российская Федерация; e-mail: [ekaterina@catalysis.ru](mailto:ekaterina@catalysis.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2200-884X>.

*Долгушин Сергей Анатольевич*, к. ф.-м. н., с. н. с., Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почётного

академика Н. Ф. Гамалеи Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва; директор, общество с ограниченной ответственностью «Ай-вок», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; e-mail: [dolgushin.sergey@gmail.com](mailto:dolgushin.sergey@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6965-6409>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 02.12.2020; одобрена после рецензирования 20.01.2021; принята к публикации 15.02.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.945

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

### Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$ как компонентов ВТСП-лент второго поколения

А. Е. Шукин<sup>1</sup>, А. Р. Кауль<sup>1</sup>, А. Л. Васильев<sup>2,3</sup>, И. А. Руднев<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва 123182, Российская Федерация

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 59, Москва 119333, Российская Федерация

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «Московский институт физических исследований», Каширское ш., д. 31, Москва 115409, Российская Федерация

#### Аннотация

ВТСП-ленты 2-го поколения способны переносить огромные количества электрической энергии без потерь. Увеличение токонесущей способности в данных материалах возможно за счет увеличения толщины сверхпроводящего слоя, однако существует проблема появления примесных ориентаций и других дефектов с ростом толщины. Нами предложено решение этой проблемы через увеличение толщины сверхпроводящего слоя методом МOCVD с использованием прослоек оксида иттрия.

Целью работы стало получения образцов с прослойками оксида иттрия и доказательство эффективности подхода внедрения прослоек оксида иттрия для снижения количества примесных ориентаций и дефектов с увеличением толщины пленки ВТСП.

Осаждение пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  проводилось послойно на лентопротяжной установке МOCVD. В качестве подложки использовалась 12 мм лента данной архитектуры: 200 нм  $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)/30-50$  нм  $\text{LaMnO}_3/5-7$  нм  $\text{IBAD-MgO}/50$  нм  $\text{LaMnO}_3/50$  нм  $\text{Al}_2\text{O}_3/60$  мкм Hastelloy 276. Полученные пленки отжигались в среде кислорода для получения орторомбической фазы YBCO.

Методом МOCVD получены композиты  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , в которых снижено количество побочной ориентации ВТСП-слоя и сохраняются высокие значения плотности критического тока, превышающей 1 МА/см при толщине > 2 мкм. Показана эффективность подхода внедрения прослоек оксида иттрия для увеличения токовых характеристик с ростом толщины пленки. Обнаружено, что дальнейшему утолщению пленок с прослойками препятствует образование нанопор в их приповерхностном слое, снижающих плотность критического тока.

**Ключевые слова:** YBCO, МOCVD, гетероструктуры, буферные слои,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ВТСП, сверхпроводник

**Благодарности:** работа выполнена в рамках проекта RFMEFI 58214X0005 при поддержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач».

**Для цитирования:** Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  как компонентов ВТСП-лент второго поколения

✉ Шукин Александр Евгеньевич, e-mail: [aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru)

© Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

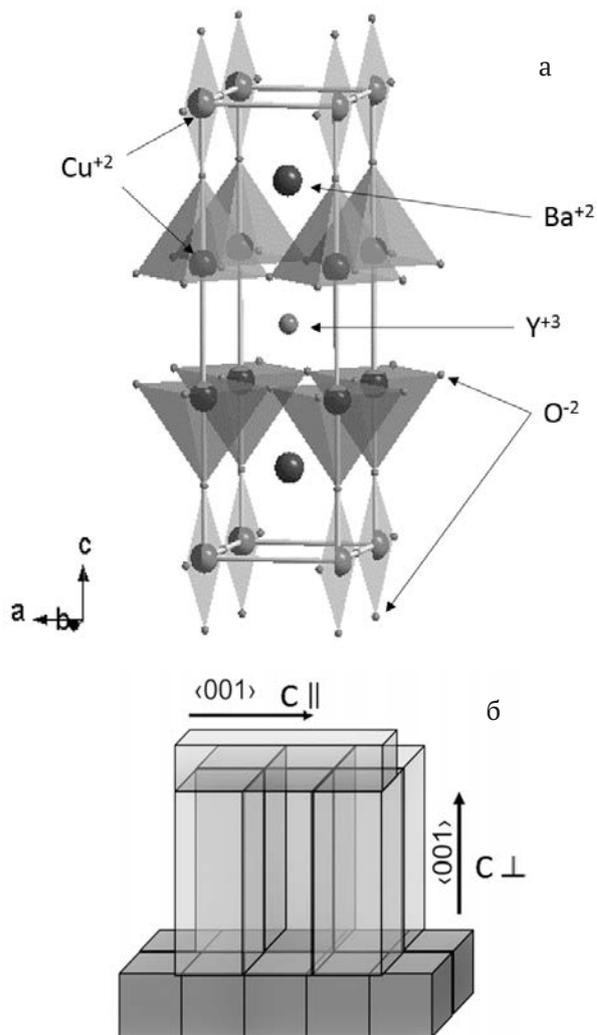
поколения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

**For citation:** Shchukin A. E., Kaul A. R., Vasiliev A. L., Rudnev I. A. Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  as the components of 2G HTS wires. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>

### 1. Введение

Последние 15 лет в области прикладной сверхпроводимости отмечены развитием технологии производства длинномерных проводов, в которых токонесущим слоем является тонкая пленка высокотемпературного сверхпроводника  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (RBCO, R = PЗЭ, Y), выращенного эпитаксиально на оксидных буферных слоях, покрывающих металлическую ленту-основу. Такие материалы, получившие название ВТСП-проводов второго поколения (2G coated conductors), уже доказали свою эффективность в электроэнергетике при передаче электроэнергии по сверхпроводящим кабелям, при создании моторов, генераторов, токоограничителей, трансформаторов и другого электротехнического оборудования с рекордными мощностными и массогабаритными показателями [1, 2]. С применением ВТСП-проводов второго поколения ведутся разработки магнитов для ускорителей и термоядерных реакторов, ветрогенераторов мощностью 10 МВт, сверхпроводящих накопителей энергии, левитационных подшипников, медицинских томографов высокого разрешения и многих других принципиально новых устройств для самых разных областей техники, начиная с добывающих отраслей и заканчивая авиакосмической промышленностью [3–7]. Эффективность сверхпроводящих материалов напрямую зависит от характеризующей их плотности критического тока ( $j_c$ ). Высокие значения  $j_c$ , присущие гетероэпитаксиальным тонким пленкам RBCO, являются следствием двух причин: 1) их структура приближается к двумерному мозаичному монокристаллу с малой разориентацией соседних зерен, что снижает вероятность появления т. н. «слабых связей», характерных для поликристаллической керамики ВТСП и сильно ограничивающих  $j_c$ ; 2) в их структуре присутствует большое количество неравновесных дефектов – дислокаций несоответствия, дефектов упаковки, антиструктурных дефектов, образующихся при росте пленок и препятствующих крипу магнитных вихрей. Однако наряду с перечисленными «полезными» дефектами в пленках RBCO часто формируются морфологические дефекты, которые понижают величину  $j_c$ . В первую очередь, к

дефектам такого рода относятся кристаллиты с перпендикулярной относительно плоскости подложки ориентацией плоскостей  $\text{CuO}_2$ . Известно [8, 9], что кристаллическая структура орторомбических фаз  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (рис. 1а) сильно анизотропна, и ток сверхпроводимости в них распространяется вдоль плоскостей  $\text{CuO}_2$ , поэтому для достижения максимальных величин  $j_c$  необходимо, чтобы рост пленки RBCO происходил в направлении  $\langle 001 \rangle$ , то есть вдоль оси  $c$ , перпендикулярной плоскости подложки ( $c_\perp$  на рис. 1б). Рост пленок RBCO с другими осевыми



**Рис. 1.** Структура  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (а), Схематическое изображение гетероэпитаксии  $c_\perp$  зерен и последующего роста  $c_\parallel$  зерен RBCO (б)

ориентациями (*a*-, и *b*-ориентированный рост, в дальнейшем не разделяемые нами и обозначаемые как  $c_{\parallel}$ ) не только значительно уменьшает сверхпроводящий ток [10], но и препятствует дальнейшему наращиванию толщины  $c_{\perp}$  ориентированной пленки.

Во многих работах, посвященных формированию и свойствам сверхпроводящих эпитаксиальных  $c_{\perp}$  пленок RBCO, выявлена проблема получения высоких значений  $j_c$  в верхних слоях пленок при их толщине порядка 1 мкм [11, 12]. С увеличением толщины происходит смена ориентированной кристаллизации слоев от преимущественного  $c_{\perp}$  к преимущественному  $c_{\parallel}$  (рис. 1б). Это явление не позволяет произвольно увеличивать величину сверхпроводящего тока, пропорционально наращивая толщину слоев RBCO. При обсуждении различных физико-химических причин переключения направления роста следует иметь в виду, что ориентация  $c_{\perp}$  термодинамически предпочтительна (отвечает минимуму энергии гетероэпитаксиальной системы), а появление  $c_{\parallel}$ -ориентации обусловлено кинетическими причинами. Осаждение ВТСП-слоя осуществляют различными методами, однако во всех случаях на подложку, нагретую до 750–900 °С. Наращивание толщины ВТСП-слоя приводит к понижению реальной температуры поверхности роста и замедляет массоперенос в поверхностном слое. В этих условиях (также как при недостаточно высокой общей температуре осаждения пленок и/или избыточно высокой скорости их осаждения) выигрывает ориентация  $c_{\parallel}$ , поскольку наиболее быстрый рост происходит вдоль *ab*-плоскостей, что характерно для всех слоистых кристаллов. Зарождению кристаллитов с ориентацией  $c_{\parallel}$  способствует полное совпадение параметров элементарной ячейки (ЭЯ) на интерфейсе  $c_{\parallel}/c_{\perp}$  (рис. 1б), то есть кристаллиты, ориентированные  $c_{\perp}$ , оказываются прекрасной подложкой для роста  $c_{\parallel}$  ориентированных кристаллитов. Критический зародыш  $c_{\parallel}$  ориентированных кристаллитов в этой ситуации имеет минимальный размер, а его образование характеризуется минимальным энергетическим барьером [13].

Согласно литературным данным для подавления роста зерен в ориентации  $c_{\parallel}$  рекомендуется изменение условий осаждения ВТСП-слоев по мере роста их толщины, а именно: повышение температуры осаждения, понижение давления кислорода (что также повышает диффузионную подвижность в системах R–Ba–Cu–O) и/или по-

нижение скорости осаждения [14]. Другой подход, рекомендованный в работах [13, 15], предлагает использование буферных слоев с увеличенным рассогласованием параметров ЭЯ в области интерфейса ВТСП / буферный слой.

В настоящей работе предложен подход подавления роста  $c_{\parallel}$ -кристаллитов путем введения в матрицу YBCO промежуточных слоев  $Y_2O_3$  нанометровой толщины. Оксид иттрия образует гетероэпитаксиальные границы с YBCO, поскольку несоответствие параметров ЭЯ с YBCO невелико и его введение не должно препятствовать эпитаксиальному росту  $c_{\perp}$  YBCO. Ранее было замечено [16], что в тонких пленках YBCO, содержащих избыток  $Y_2O_3$ , плотность  $c_{\parallel}$  кристаллитов понижается. Эти особенности позволили нам предположить, что слоистые двухфазные композиты YBCO/ $Y_2O_3$ , нанесенные на металлические ленты с биаксиально текстурированными буферными слоями могут быть сформированы с преобладающей  $c_{\perp}$  ориентацией кристаллитов до большей толщины, чем слои стехиометрического состава ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), и потому при равной толщине могут обладать большей, чем последние, плотностью критического тока.

Нанесение слоев ВТСП проводилось на движущиеся ленты-подложки, используемые в технологии ВТСП-проводов второго поколения, методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Его особенность состоит в том, что металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлоорганических летучих соединений (прекурсоров) в реактор, где в присутствии кислорода происходит их разложение на нагретой подложке с образованием оксидной пленки. Этот метод позволяет формировать однородные по составу и толщине пленки на деталях сложной конфигурации и большой площади, включая непрерывное напыление пленки на длинномерную металлическую ленту в режиме лентопротяжки. На сегодняшний день MOCVD-технология является одной из наиболее популярных в производстве ВТСП-лент второго поколения, причем ленты, полученные по этой технологии, не уступают по характеристикам лентам, сформированным методом лазерной абляции [17].

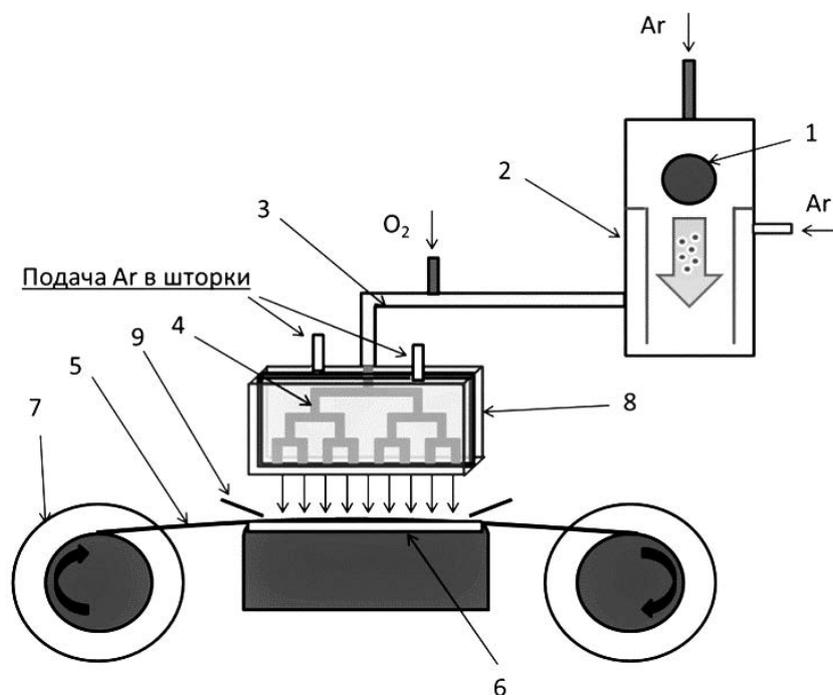
В данной работе представлены результаты сравнительных исследований текстуры, микроструктуры и токонесущих свойств пленок YBCO и двухфазных слоистых композитов YBCO/ $Y_2O_3$  различной толщины.

## 2. Экспериментальная часть

Осаждение пленок проводилось в установке МOCVD с лентопротяжкой (рис. 2). В качестве прекурсоров были использованы твердые смеси комплексных соединений иттрия, бария и меди с диваллоилметаном:  $Y(thd)_3$ ,  $Ba(thd)_2(tetraglyme)$ ,  $Cu(thd)_2$ . Поскольку длительное пребывание прекурсоров при высокой температуре приводит к постепенной утрате ими способности переходить в пар, то перевод в пар осуществляли путем мгновенного испарения микропорций твердой смеси перечисленных прекурсоров. Для этого таблетку (1), полученную прессованием предварительно очищенных сублимацией (в случае  $Ba(thd)_2(tetraglyme)$  – перекристаллизацией) и тщательно перемешанных прекурсоров, помещали в автоматический дозатор, включающий устройство микрошагового перемещения таблетки и нож,двигающийся возвратно-поступательно в поперечном относительно оси движения таблетки направлении. При одновременном движении таблетки и ножа происходило срезание очень тонких слоев смеси прекурсоров, превращавшейся в непрерывный поток мелких частиц. Затем эти частицы, увлекаемые потоком аргона, попадали в испаритель (2), нагретый до 335 °С, где мгновенно переходили в паровую фазу. Из испарителя поток Ar и паров прекурсоров направлялся по на-

гретой до 320 °С металлической линии (3) и попадал в горячий ( $T = 350$  °С) распределительный узел (4), в котором смешивался с потоком кислорода и разделялся на 8 равных частей, равномерно распределенных по всей длине зоны осаждения на ленту-подложку (5). С двух сторон от отверстий выхода пара прекурсоров в зону осаждения имеются выходы дополнительного потока аргона, образующего газоды «шторки» (8), направляющие пары прекурсоров на нагретую до 820–850 °С ленту-подложку. Лентопротяжное устройство (7), приводимое в движение шаговым двигателем, позволяло задавать нужную скорость перемотки (до 30 мм/с), а тормозящий асинхронный двигатель на подающей бобине позволял держать ленту в натяжении, необходимым для надежного теплового контакта ленты с нагревающим ее «столиком».

При попадании потока паров прекурсоров с кислородом на нагретую ленту-подложку происходит реакция окислительного термолитического разложения с образованием оксидной пленки на поверхности подложки. Газовые продукты этой реакции вместе с непрореагировавшими парами прекурсоров откачиваются насосом, предварительно проходя фильтрацию. В установке поддерживается давление на уровне 3.5 мбар с помощью регулирующей заслонки, стоящей на выходе из реактора. Все газовые потоки контролируются регу-



**Рис. 2.** Схема установки МOCVD: Таблетка с прекурсором (1), Испаритель (2), Транспортная линия (3), Раздатчик (4), Лента (5), «Стол» (6) с нагревом, Катушка с перемоткой (7), «Шторки» (8), Козырьки (9), предотвращающие попадание прекурсора на ненагретые участки ленты

ляторами расхода газов. Для осаждения пленки ВТСП была проведена предварительная обширная работа по подбору оптимальных газовых потоков и температуры каждой из нагревательных зон установки МOCVD.

В качестве подложек были использованы металлические ленты из жаропрочного сплава Hastelloy 276, покрытые буферными слоями, имевшими следующую многослойную архитектуру: 200 нм  $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ /30–50 нм  $\text{LaMnO}_3$ /5–7 нм IBAD– $\text{MgO}$ /50 нм  $\text{LaMnO}_3$ /50 нм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /60 мкм Hastelloy. Слой аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствует окислению металлической ленты и диффузии ее компонентов в слой ВТСП при его высокотемпературном нанесении; следующий за ним слой  $\text{LaMnO}_3$  снижает шероховатость поверхности роста и предотвращает взаимодействие слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . В слое  $\text{MgO}$ , который наносится поверх  $\text{LaMnO}_3$  методом осаждения с вспомогательным ионным пучком (ion beam assisted deposition, IBAD), создается биаксиальная текстура. Биаксиальная текстура передается эпитаксиально осажденному слою  $\text{LaMnO}_3$  и далее завершающему буферному слою твердого раствора  $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , который имеет небольшое рассогласование параметров ЭЯ с YBCO, что также способствует снижению количества  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов в пленке [18–21]. Все использованные подложки имели ширину 12 мм, поэтому приведенные ниже абсолютные значения критического тока относятся именно к этой ширине сверхпроводящего слоя.

Известно, что процесс МOCVD многокомпонентных соединений инконгруэнтен, поскольку прекурсоры различных металлов обладают различной летучестью и термической прочностью. В связи с этим процессу осаждения сверхпроводящих слоев предшествовал этап оптимизации соотношения прекурсоров в исходной смеси: изменяя состав смеси прекурсоров, методом рентгеноспектрального микроанализа изучали состав полученных пленок, их фазовый состав и критический ток сверхпроводимости. Таким образом, была найдена область оптимального состава пленок и молярное соотношение прекурсоров 1(Y):1.18(Ba):1.56(Cu) для найденных оптимальными  $T$ - $p\text{O}_2$ -условий осаждения.

Выбирая эти условия, руководствовались диаграммой, описанной в [22], при этом учитывали особенности используемой технологии МOCVD (лентопотяжная установка, наличие «столика» как нагревательного элемента): температура нагревательного элемента – 990 °С, скорость лен-

топотяжки – 2 мм/с, скорость подачи прекурсора – 9.6 г/час. Во всех экспериментах поддерживали парциальное давление кислорода 1.6 мбар; постоянство  $p\text{O}_2$  чрезвычайно важно, поскольку этот параметр сильнее всего влияет на элементное соотношение в осажденных пленках. Для образцов с промежуточными слоями  $\text{Y}_2\text{O}_3$  осаждение последних проводили при температуре 800 °С, скорости перемотки ленты – 10 мм/с и скорости подачи прекурсора  $\text{Y}(\text{thd})_3$  – 3.2 г/час.

При высокотемпературном осаждении пленок фаза YBCO образуется в тетрагональной модификации, имеющей состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , не обладающей сверхпроводимостью. Для перевода YBCO в сверхпроводящую орторомбическую фазу полученные образцы окисляли в печи при 450 °С и атмосферном давлении с дополнительной подачей кислорода и последующим медленным охлаждением.

### 2.1. Изучение элементного и фазового составов пленок, их морфологии; методика определения концентрации $c_{\parallel}$ -ориентированных зерен

Определение фазового состава пленок проводили на дифрактометрах Rigaku D/MAX 2500 и Rigaku SmartLab с монохроматором Ge (220)×2 на первичном пучке с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения ( $\lambda = 1.54046 \text{ \AA}$ ). Съемка дифрактограмм проводилась в геометрии Брэгга–Брентано (Siemens, Rigaku D/MAX), либо параллельного пучка (Rigaku SmartLab). Съемку в режиме  $\theta$ – $2\theta$  сканирования проводили с шагом 0.02°. Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах JEOL и LEO Supra 50 VP (LEO, Германия) с увеличением до 200000.

Для исследования методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПЭМ и ПРЭМ соответственно) с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП)  $\text{Ga}^+$  в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США) были приготовлены поперечные срезы. Для предотвращения повреждений поверхности образца перед началом стандартной процедуры приготовления поперечного среза методом ФИП на поверхность пленки напыляли защитный слой платины толщиной около 1.5 мкм. Затем фокусированным ионным пучком с энергией  $\text{Ga}^+ E = 30 \text{ кэВ}$  и током  $I = 6.5 \text{ нА}$  был вырезан тонкий образец, который с помощью манипулятора Omniprobe 200 (Omniprobe, США) непосредственно в камере микроскопа был перенесен и приварен осаждением вольфрама на специальную медную сетку.

На последней стадии образец был последовательно утонен с помощью ФИП при изменении параметров ионного пучка до  $E = 2$  кэВ,  $I = 28$  пА.

Исследования проводились в ПЭМ/ПРЭМ TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оборудованным корректором сферической абберации, высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВУКТПД) (Fischione, США), анализатором характеристических потерь энергии электронов (GIF, Gatan, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX, США).

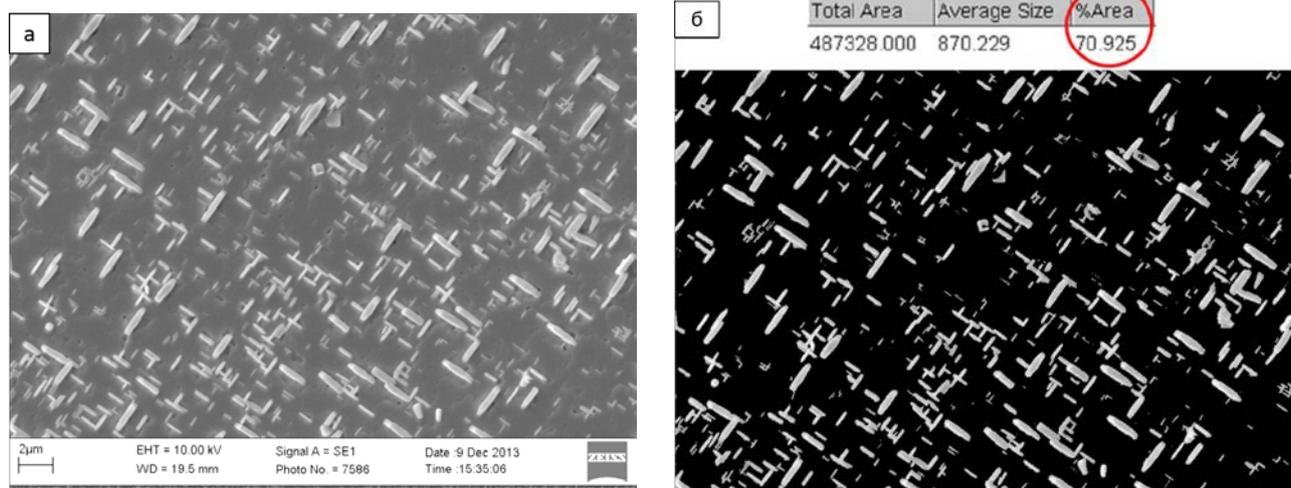
Так как  $c_{\parallel}$ -ориентированные зерна YBCO образуются преимущественно в верхней части сверхпроводящего слоя, метод рентгенофазового анализа оказывается недостаточно информативен для их количественного определения и даже может дать неверную информацию об их содержании на поверхности. Таким образом, было важно разработать количественную методику обнаружения  $c_{\parallel}$  зерен на поверхности пленки YBCO. Для определения поверхностной концентрации  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов данные РЭМ обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ, позволяющего различить зоны с различной яркостью серого цвета после трансформирования исходного изображения в изображение с сочетанием двух контрастных цветов (рис. 3).

На рис. 3а отчетливо проявляются,  $c_{\parallel}$ -ориентированные зерна, которые на РЭМ изображениях выглядят как более яркие и светлые полосы на фоне  $c_{\perp}$  матрицы. Используя програм-

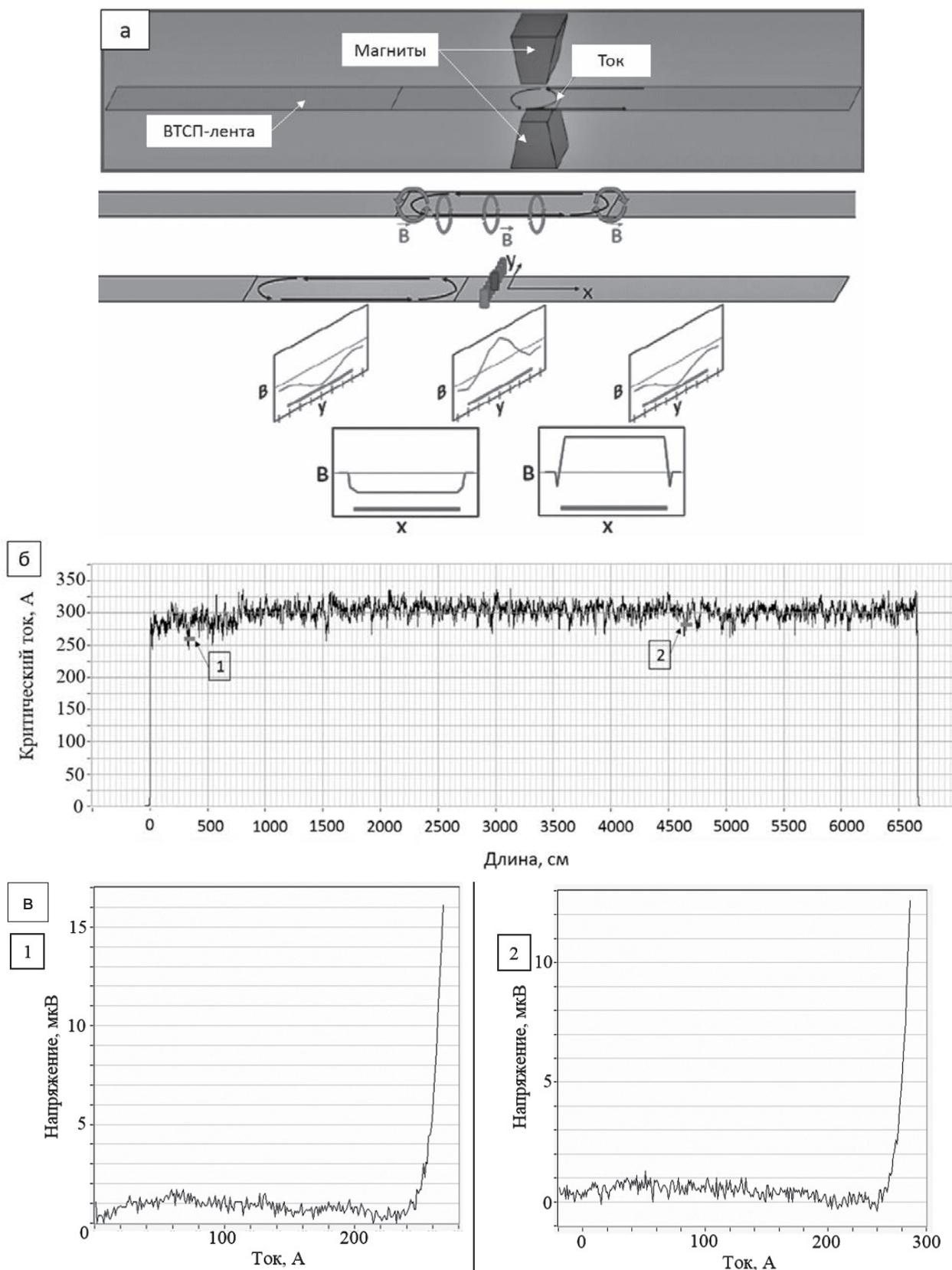
му ImageJ, можно выделить участки, занятые  $c_{\parallel}$ -ориентированными кристаллитами, и определить долю площади поверхности, занятую этими кристаллитами (рис. 3б).

## 2.2. Измерение критического тока методом «Superscan»

В работе были использованы два метода определения критического тока: бесконтактная техника Superscan и 4-контактный метод измерения вольтамперных характеристик. Последний использовался также при калибровке техники Superscan, которая описана ниже. Метод Superscan реализуется с использованием установки, устройство которой и принцип измерения показаны на рис. 4а. При измерении критического тока лента перематывается с катушки на катушку, проходя через сосуд Дьюара с жидким азотом, где она охлаждается и переходит в сверхпроводящее состояние, затем проходит между двумя полюсами постоянного магнита (0.15 Т) и далее проходит через головку с 9 ю датчиками Холла, охватывающую всю ширину ленты. Так как YBCO является сверхпроводником второго рода, магнитное поле проникает в сверхпроводящий слой и инициирует вихревой ток вдоль длины ленты. Датчики Холла измеряют величину магнитной индукции, соответствующую току в ленте. Сигналы от датчиков Холла записываются в файл, содержащий всю информацию о текущем распределении тока по ширине и длине ленты, файл анализируется с помощью компьютерной программы.



**Рис. 3.** Определение доли  $c_{\parallel}$ -ориентированных зерен с помощью программного обеспечения ImageJ: СЭМ изображение поверхности пленки YBCO (а); трансформированное изображение той же выделенной области: белым цветом обозначены  $c_{\parallel}$ -ориентированные кристаллиты, черным цветом –  $c_{\perp}$ -кристаллиты (б)



**Рис. 4.** Метод SuperSCAN: Принцип работы и получаемая информация (а), Сравнение данных измерений критического тока методом SuperSCAN (б) с 4-х контактным методом измерения на участках 300–400 см (1) и 4600–4700 см (2) (в)

Конечное представление результатов позволяет определять текущее распределение критического тока по ширине (поперечная составляющая) и вдоль ленты (продольная составляющая) (рис. 4а). В большинстве случаев полученные таким образом значения критического тока хорошо согласуются с результатами прямых измерений вольт-амперных характеристик 4-контактным методом. Для дополнительного подтверждения достоверности данных, полученных с помощью Superscan, один из образцов был измерен 4-контактным методом на двух участках длиной 1 метр каждый.

Результаты измерений одного образца демонстрируют очень близкие значения данных Superscan (рис. 4б) и 4-х контактного метода (рис. 4в), что доказывает надежность техники Superscan.

### 3. Результаты и их обсуждение

Многочисленные исследования структуры и свойств эпитаксиальных пленок сверхпроводников RBaCuO свидетельствуют, что значения  $J_c$  пленок сильно зависят от катионного соотношения R:Ba:Cu, причем наилучшие значения  $J_c$  достигаются вовсе не в однофазных пленках со стехиометрическим соотношением катионов 1:2:3, а при значительном отклонении от этого состава. Поскольку фаза  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  не имеет области гомогенности по катионам, то при отклонении от соотношения 1:2:3 появляются примесные фазы. Образующиеся при этом фазовые ансамбли, содержащие доминирующую эпитаксиальную фазу  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , отличаются от равновесных фазовых ансамблей с тем же соотношением элементов в поликристаллических порошковых композициях или поликристаллических пленках. Так, при наличии избытка оксидов бария и меди в равновесных поликристаллических образцах с фазой  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  сосуществует фаза  $BaCuO_2$  [23–25]. Однако эта примесная фаза не наблюдается в эпитаксиальных пленках (001)R $Ba_2Cu_3O_7$  (R = Lu, Ho, Y, Gd, Nd). Вместо нее в таком случае образуются (001)-ориентированные  $Ba_2CuO_3$  и  $BaCu_3O_4$  фазы, причем последняя существует только при эпитаксиальном контакте с фазой  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Похожее явление наблюдается при избытке иттрия: в поликристаллических образцах термодинамически стабильна несверхпроводящая фаза  $Y_2BaCuO_5$ , однако в тонких пленках при избытке иттрия в матрице эпитаксиальной пленки  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  появляются нановключения  $Y_2O_3$  размера 3–20 нм [25].

Эти и подобные явления интерпретируются как проявление эпитаксиальной стабилизации фаз вследствие низкой энергии эпитаксиальных интерфейсов [26].

Если образующиеся при избытке бария и меди  $Ba_2CuO_3$  и  $BaCu_3O_4$  фазы оказывают негативное влияние на сверхпроводящие свойства эпитаксиальной ВТСП-пленки, то нановключения  $Y_2O_3$ , напротив, улучшают их, являясь дополнительными центрами пиннинга, закрепляющими вихри магнитного потока, что повышает устойчивость критического тока пленки ВТСП в сильных магнитных полях. Кроме того избыток  $Y_2O_3$  в пленке смещает фазовый ансамбль в область  $YBCO-Y_2O_3-CuO_x$  с более низкой температурой плавления, что способствует ускорению диффузии и подавлению роста  $a$ -ориентированных кристаллитов, а это в свою очередь приводит к существенному увеличению плотности критического тока [16]. Изложенные соображения поясняют, почему при осаждении пленок YBCO мы преднамеренно стремились к получению составов с избытком иттрия, составляя соответствующие смеси летучих прекурсоров и учитывая инконгруэнтность процесса МOCVD. В результате большого количества итерационных экспериментов нами было установлено оптимальное соотношение прекурсоров 1(Y):1.18(Ba):1.56(Cu), обеспечивающее в выбранных условиях осаждения наибольшее значение критического тока (при 77 К, H = 0) для пленок одинаковой толщины.

В спектрах РФА гетероэпитаксиальных слоев YBCO с избытком иттрия (рис. 5) действительно наблюдается примесь  $Y_2O_3$  в виде дисперсных частиц, ориентированных осью <110> перпендикулярно к  $ab$ -плоскости матрицы фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , о чем свидетельствует размытый рефлекс (440). В контексте настоящего исследования интересно в первую очередь соотношение рефлексов (006) и (200) фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , отвечающих  $c_{\perp}$  и  $c_{\parallel}$ -кристаллитам соответственно. На рис. 5 показаны вырезки спектров РФА, включающие эти рефлексы для четырех пленочных образцов различной толщины. Объемное содержание  $c_{\parallel}$  фазы (OC) можно определить через соотношение площадей пиков (200) и (006), найденных с помощью построения кривых, аппроксимирующих каждый пик по отдельности:  $OC_{c_{\parallel}} \text{ фазы} = S_{\parallel} / (S_{\perp} + S_{\parallel})$ . Величины OC  $c_{\parallel}$  фазы, вычисленные из представленных на рис. 5 спектров, составляют 0 %, 2.4 %, 7.4 % и 63.7 % для образцов 1–4 соответственно.

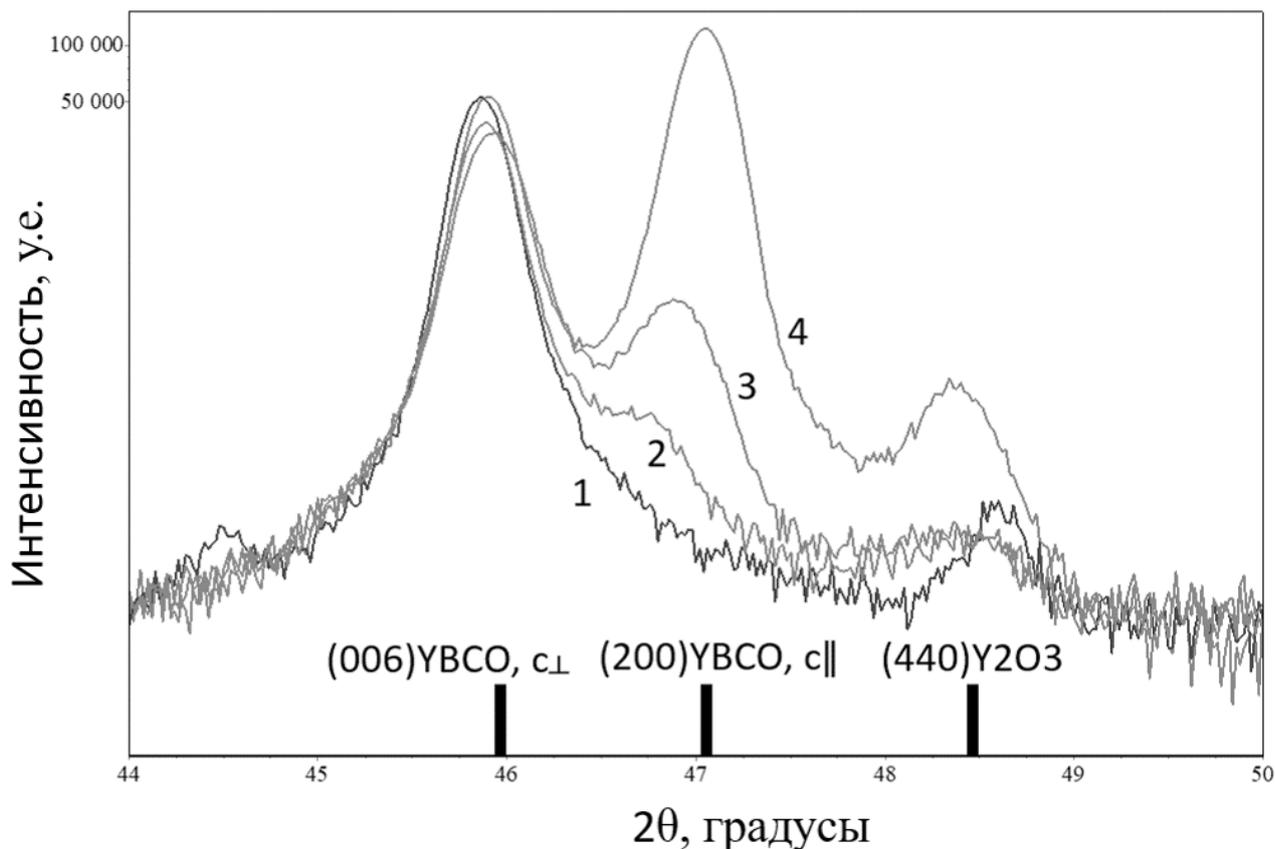


Рис. 5. Графики РФА анализа для образцов 1–4 с различным содержанием  $c_{\parallel}$  фазы

Изложенная выше методика определения поверхностного содержания  $c_{\parallel}$ -фазы по данным РЭМ позволила установить для тех же образцов долю поверхности пленки, занятой  $c_{\parallel}$ -кристаллитами. Микрофотографии поверхности пленок образцов 1-4 представлены на рис. 6.

Эти результаты (рис. 5 и 6), а также количественное сопоставление результатов РФА и СЭМ для пленок последовательно увеличивающейся толщины (рис. 7) позволяют сделать вывод о том, что  $c_{\parallel}$ -кристаллиты располагаются преимущественно на поверхности пленок и по мере роста пленки в толщину постепенно заполняют ее поверхность полностью. Зависимость на рис. 7 показывает явный нелинейный ход, соответствующий нашим представлениям о развитии роста  $c_{\parallel}$ -кристаллитов по следующим стадиям:

1. Образование зародышей – на этой стадии происходит конкурентное зарождение кристаллитов фазы  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  в  $c_{\perp}$ - и  $c_{\parallel}$ -ориентациях и их начальный рост.

2. Экстенсивный рост зародившихся кристаллитов  $c_{\parallel}$ -фазы на поверхности пленки, а также образование новых зародышей этой ориентации. Развитию процесса на этой стадии способствует три особенности: а) пластинчатые кристаллиты

тетрагональной фазы растут быстрее вдоль базовой плоскости  $ab$ , чем в перпендикулярном направлении (монокристаллы фазы  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  имеют вид тонких пластинок), б)  $c_{\parallel}$ -кристаллиты выступают над плоскостью роста и потому первыми встречают поток вещества, питающего пленку, при росте ВТСП-слоя из газовой фазы, в)  $c_{\parallel}$ -ориентированные кристаллиты легко формируются на  $c_{\perp}$ -ориентированных, тогда как обратное не наблюдается.

3. Полное заполнение поверхности  $c_{\parallel}$ -кристаллитами, при этом практически отсутствует рост  $c_{\perp}$ -фазы. Т.е. совместное действие факторов, перечисленных в описании стадии 2, по мере увеличения толщины пленки приводит к разрастанию колоний  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов, которые в результате покрывают всю поверхность пленки, подавляя рост токопроводящего  $c_{\perp}$ -ориентированного слоя.

Результаты, представленные на рис. 7, делают неоспоримым вывод, что анализ поверхности является важнейшим этапом исследования роста пленок YBCO (более показательным, чем РФА), поскольку позволяет понять, есть ли возможность для увеличения критического тока с увеличением толщины пленки. Так, если по дан-

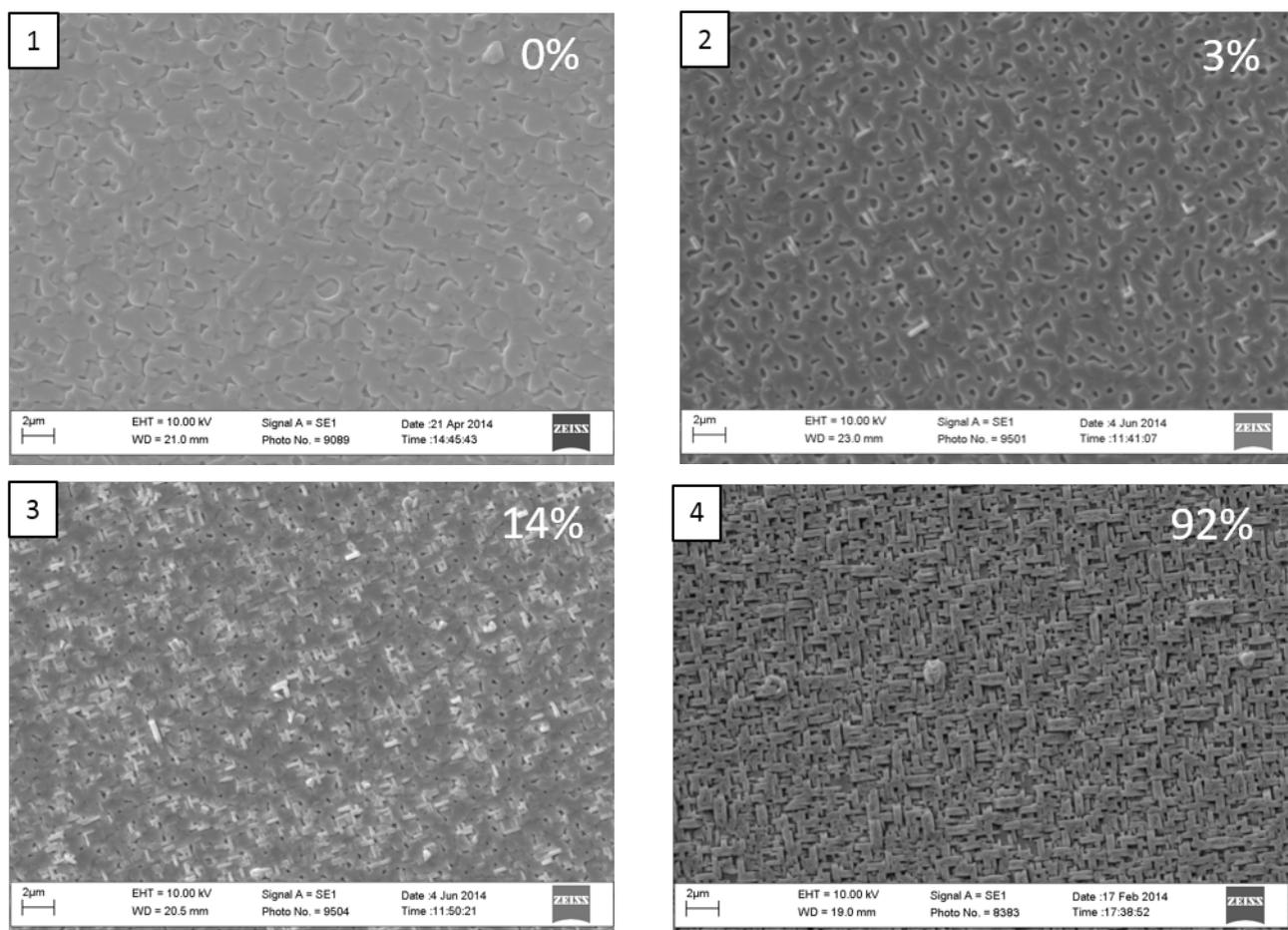


Рис. 6. СЭМ для пленок 1-4. Рассчитанное содержание  $c_{||}$ -ориентированных кристаллитов на поверхности указано в надписях на соответствующем фото

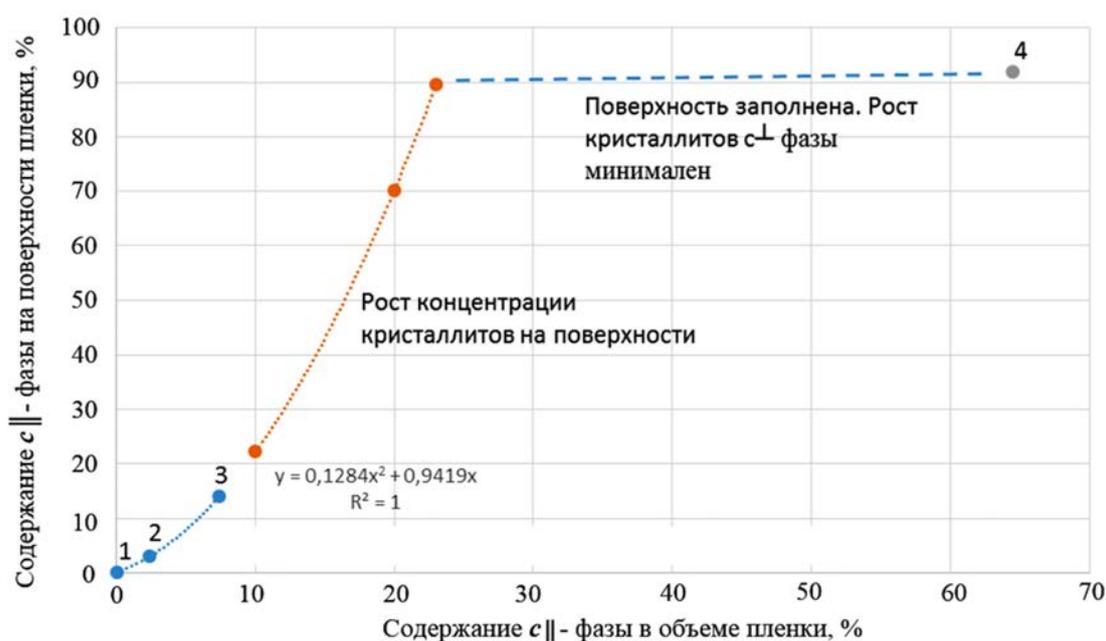
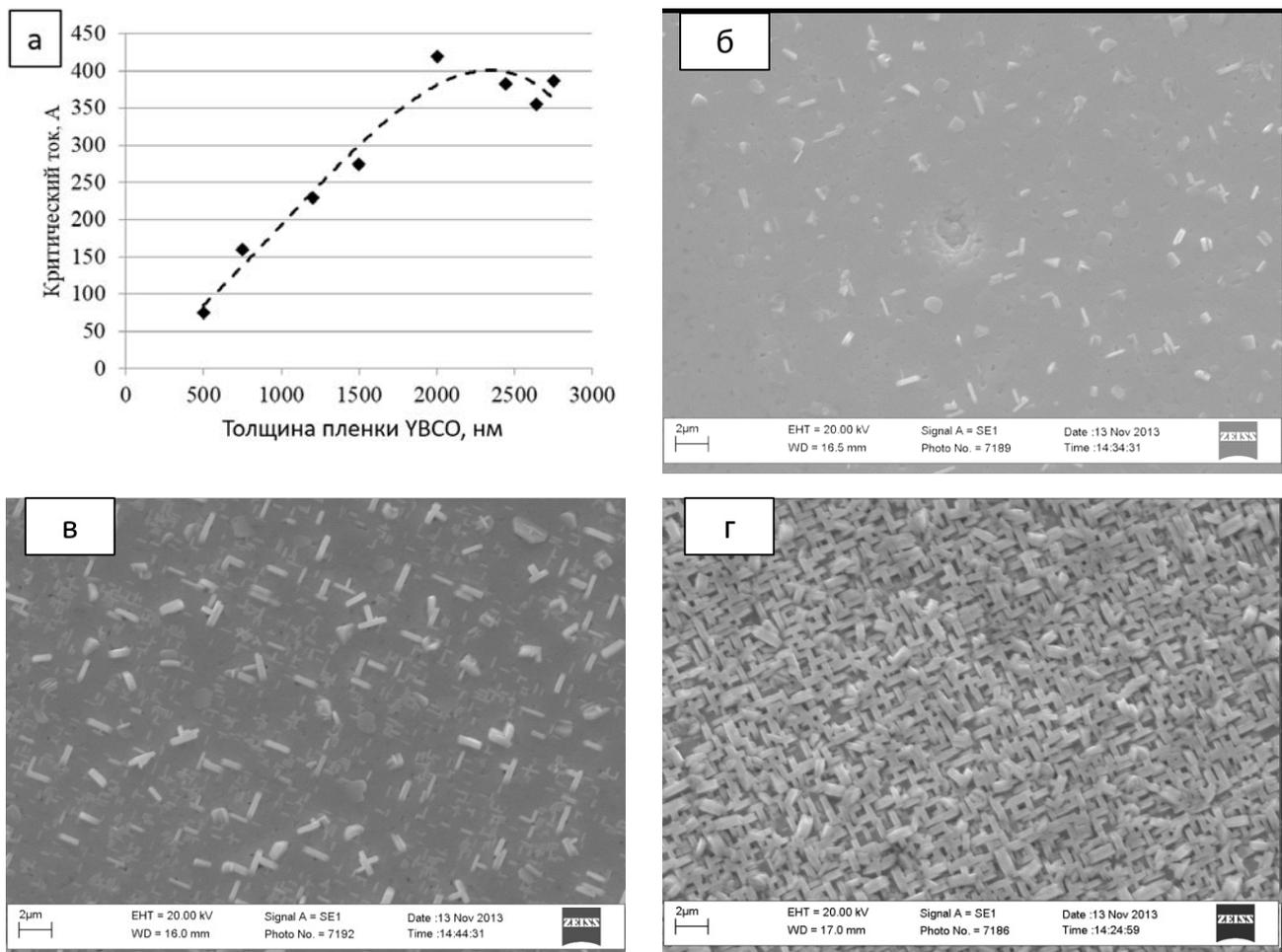


Рис. 7. Соотношение объемного содержания  $c_{||}$ -фазы (по данным РФА) и поверхностной концентрации кристаллитов этой ориентации (по данным СЭМ) на поверхности пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  возрастающей толщины (толщина увеличивается вдоль оси абсцисс)

ным РФА объемное содержание  $c_{\parallel}$ -фазы в пленке еще не велико и находится на уровне 20–30 %, то поверхность может быть уже настолько заполнена этой фазой, что дальнейшее нанесение ВТСП-слоев становится неэффективным в смысле увеличения критического тока. Такое положение дел иллюстрирует рис. 8, на котором показаны результаты измерений критических токов ( $I_c$ ) и микроструктура поверхности ВТСП-слоя, который наращивали в толщину ( $h$ ) в 6-ти последовательных циклах нанесения YBCO. Видно, что при толщине ( $h$ ) порядка 1900 нм наклон зависимости  $I_c(h)$  резко меняется, и при дальнейшем утолщении ВТСП-слоя его критический ток прирастает незначительно (рис. 8а), что является прямым следствием того, что при толщине 1900 нм поверхность пленки практически полностью закрыта  $c_{\parallel}$ -ориентированными кристаллитами (рис. 8г).

Выше уже отмечалось, что смену роста с термодинамически устойчивой ориентации  $c_{\perp}$  на

кинетически выгодную ориентацию  $c_{\parallel}$  промотирует понижение температуры поверхности роста пленки. В этом контексте представляется важным понять причины этого охлаждения. Считая, что суммарный тепловой эффект разложения и окисления летучих прекурсоров металлов-компонентов YBCO в процессе MOCVD не велик, можно утверждать, что температура поверхности роста отражает соотношение потока тепла, идущего от нагревателя, расположенного под подложкой, потока лучистой энергии, испускаемого нагретой поверхностью ленты. Зависимость теплопроводности пленки YBCO от ее толщины в направлении перпендикулярном подложке трудно предсказать *a priori*, поскольку она находится под воздействием множества факторов. Кристаллическая анизотропия сверхпроводящей фазы вызывает анизотропию теплопроводности: в направлении оси  $c$  (т. е. перпендикулярно подложке) теплопроводность



**Рис. 8.** а) Зависимость критического тока от толщины ВТСП-слоя, полученного в 6-ти последовательных циклах MOCVD; б–г – эволюция поверхности ВТСП-слоя при его нарастании в толщину (надписи на кадрах – значения толщины)

в 4–10 раз меньше, чем вдоль подложки [27]. Неопределенность величины фактора анизотропии связана с зависимостью фононной теплопроводности (а именно она доминирует при высокой температуре осаждения пленок) от размера кристаллитов пленки, который сам зависит от способа и условий нанесения пленки, но увеличивается по мере роста ее толщины. Одновременно с этим увеличивается доля кристаллитов  $c_{\parallel}$ , что также как укрупнение зерен способствует увеличению теплопроводности в направлении поверхности роста. В то же время в пленке накапливаются дефекты упаковки и плоскостные дефекты на границах слоев, нанесенных при последовательных проходах ленты через зону напыления. Эти дефекты перпендикулярны направлению потока тепла через подложку и согласно [27] уменьшают теплопроводность. Однако экспериментально установленное в [27] увеличение теплопроводности по нормали к подложке с ростом толщины пленки говорит, по видимому, что влияние рекристаллизационного фактора, уменьшающего зернограничное рассеяние фононов, доминирует.

Другим фактором, сильно влияющим на температуру поверхности роста, является интенсивность излучаемого ею потока световой энергии. Излучательная способность поверхности, максимальная у абсолютно черного тела, сильно увеличивается при росте шероховатости излучающей поверхности [28, 29]. Сама же шероховатость увеличивается по мере нарастания толщины кристаллического слоя ВТСП. Разрастание  $c_{\parallel}$ -кристаллитов, возвышающихся над средней высотой поверхности, особенно способствует росту шероховатости, увеличению излучательной способности и понижению температуры поверхности роста при постоянном подводе тепла от нагревателя.

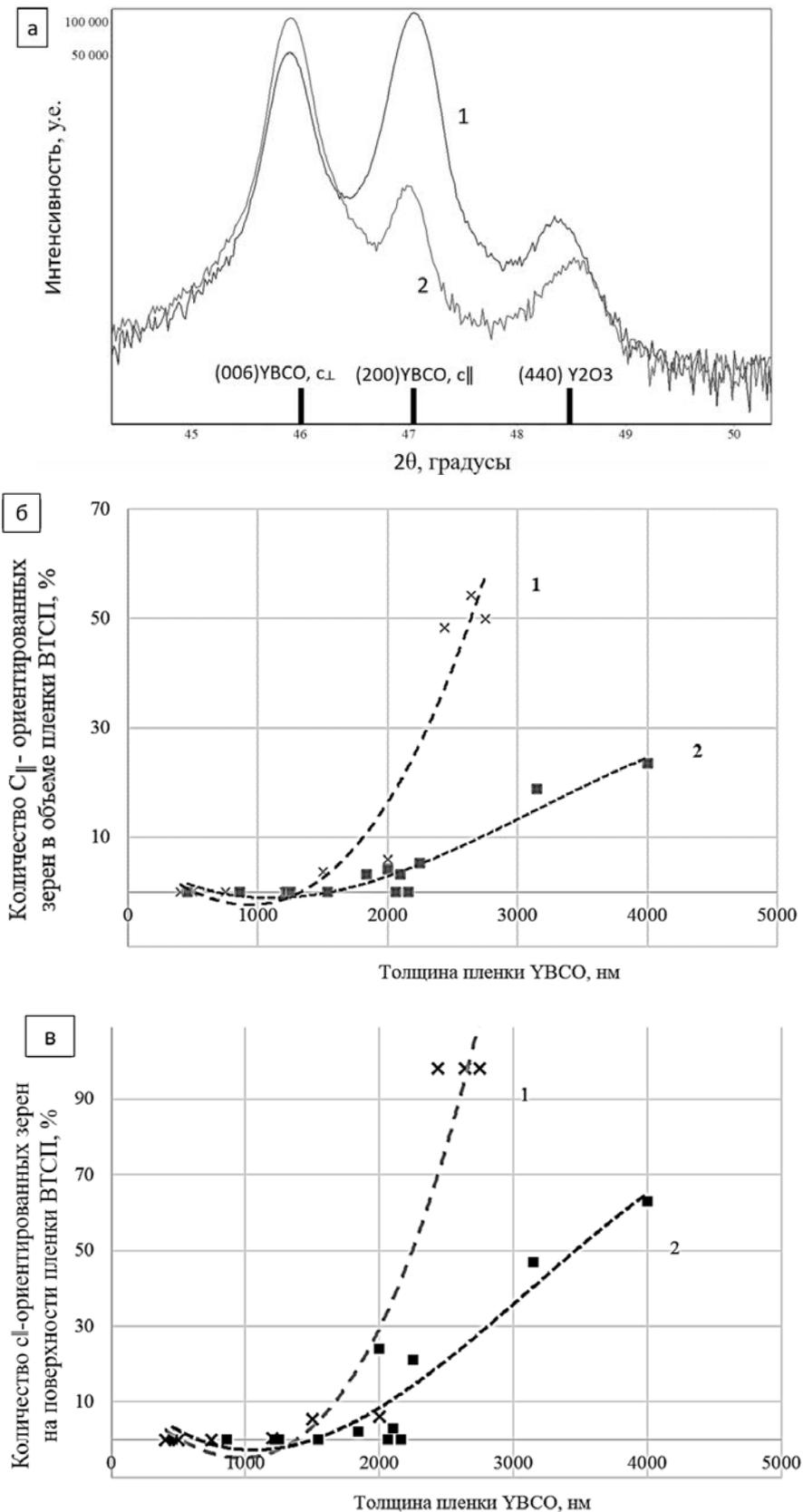
Увеличение температуры поверхности роста за счет повышения температуры нагревателя, которое кажется простейшим решением, противодействующим образованию  $c_{\parallel}$ -ориентации, на самом деле не является таковым. При этом подходе трудно избежать перегрева ниже расположенных слоев YBCO, возрастает опасность их инконгруэнтного плавления, поскольку температура осаждения очень близка к температуре перитектики. Кроме того, при повышении температуры выше 1000 °С наблюдается заметная деградация подложки (окисление ее обратной стороны, кристаллизация аморфных буферных слоев  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , вызывающая дополнительную

шероховатость поверхности роста). Наконец, необходимость многократной корректировки температуры нагревателя при нанесении последовательных слоев YBCO сильно затрудняет процесс получения ВТСП-лент.

Альтернативный метод предотвращения роста  $c_{\parallel}$ -кристаллитов основан на создании механических напряжений в растущей пленке YBCO на границе с подложкой или с дополнительно введенным буферным слоем. Ранее было замечено, что на перовскито-подобных подложках, имеющих минимальное рассогласование параметра решетки с  $a$ -параметром YBCO, рост  $c_{\perp}$  особенно легко переключается на  $c_{\parallel}$ -рост (при меньших толщинах пленки и при более высокой температуре роста) [30, 15]. Напротив, пленки на подложках с большим рассогласованием параметров на интерфейсе с YBCO, например, на MgO, демонстрируют устойчивый  $c_{\perp}$  рост. Эти факты инициировали работы [13, 31], в которых были получены гетероструктуры GdBCO/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> и YBCO/BaZrO<sub>3</sub>/MgO, практически лишенные  $c_{\parallel}$ -кристаллитов благодаря буферным слоям со значительным различием параметров на интерфейсе.

В настоящей работе мы применили идею введения промежуточных слоев, вызывающих напряжения в растущей пленке и таким образом препятствующих росту  $c_{\parallel}$ -кристаллитов, для увеличения толщины ВТСП-слоя с сохранением плотности критического тока. Оксид иттрия был выбран для промежуточных слоев по следующим соображениям: во-первых, он может образовывать с  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  эпитаксиальные контакты, благодаря чему на этих контактах в условиях высоких температур осаждения не происходит химического взаимодействия, характерного для поликристаллических контактов этой системы [26]; во-вторых, эпитаксиальный характер контактов позволяет сохранить острую би-аксиальную текстуру ВТСП-слоя, несмотря на введение несверхпроводящей фазы; в-третьих,  $Y_2O_3$  является простым оксидом, следовательно при его осаждении не возникает проблемы нарушения катионной стехиометрии.

Очевидно, что с развитием паразитных  $c_{\parallel}$ -кристаллитов необходимо бороться уже на этапе образования зародышей, на последующих этапах роста это будет непродуктивно. Поэтому осаждение слоев YBCO и  $Y_2O_3$  чередовали, начиная с толщины ~ 100 нм. При выбранных скоростях движения ленты-подложки и подачи прекурсора  $Y(thd)_3$   $Y_2O_3$  толщина осаждаемых прослоек  $Y_2O_3$  должна была составлять ~ 10 нм. РФА полученных композитных образцов с 4 прослойками  $Y_2O_3$  (рис. 9а) показал значитель-



**Рис. 9.** Графики для образцов без прослоек (1) и с прослойками  $Y_2O_3$  (2): Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок с толщиной ВТСП слоя 2000 нм (а); Сравнение количества  $c_{||}$ -ориентированных зерен в образцах YBCO разной толщины: из данных РФА (б), из данных СЭМ (в)

ное снижение количества  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов в объеме пленок по сравнению с пленками YBCO.

О том же свидетельствует сравнение данных РФА для пленок композитов YBCO и  $Y_2O_3$ , полученных на большой совокупности образцов, в которых толщина ВТСП-слоев достигала 4 мкм (рис. 9б): введение прослоек  $Y_2O_3$  позволяет существенно снизить долю  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов в объеме пленки, причем этот эффект особенно выражен при суммарной толщине ВТСП-слоя, превышающей 1500 нм. Чередование слоев YBCO и  $Y_2O_3$  создает препятствие для роста YBCO в  $c_{\parallel}$  ориентации, так как параметры кристаллической решетки  $Y_2O_3$  имеют большее рассогласование с ней, чем  $c$ -ориентированная пленка YBCO. Нанесение верхнего слоя  $Y_2O_3$  с отличающимися параметрами ЭЯ создает дополнительное напряжение на интерфейсе со следующим слоем YBCO, что вызывает преимущественный рост  $c_{\perp}$ -ориентированных кристаллитов, даже несмотря на очевидное понижение температуры поверхности при последовательном наращивании толщины пленки.

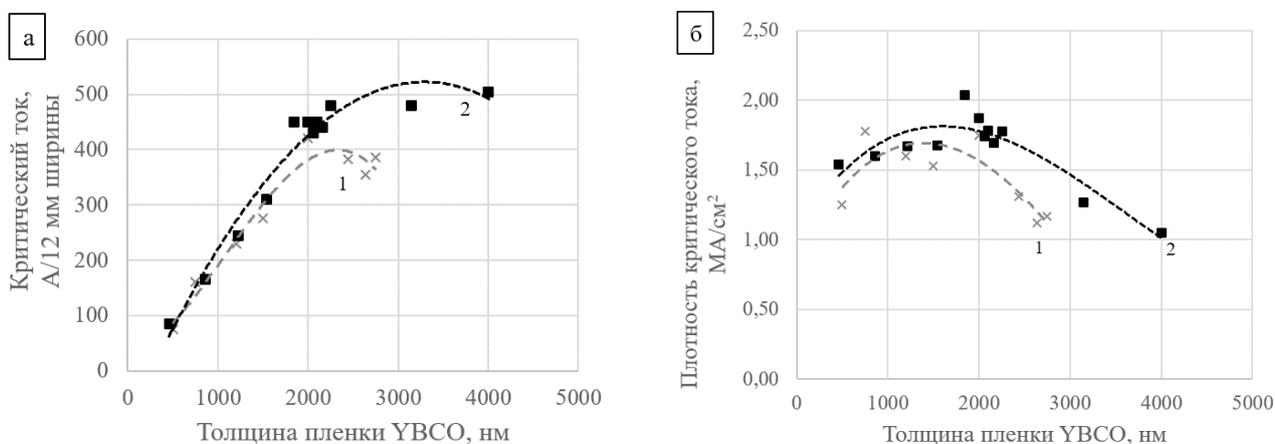
Для контроля состояния поверхности и понимания возможности дальнейшего осаждения ВТСП-слоев с высокой плотностью тока все образцы были изучены методом СЭМ с измерением доли  $c_{\parallel}$ -кристаллитов на поверхности (рис. 9в), используя программный пакет ImageJ. Для все образцов были также измерены значения критических токов по методу Superscan. Результаты этих измерений представлены на рис. 10 (а, б).

Обнаружено, что при толщине близкой к 2 мкм в отсутствие прослоек оксида иттрия

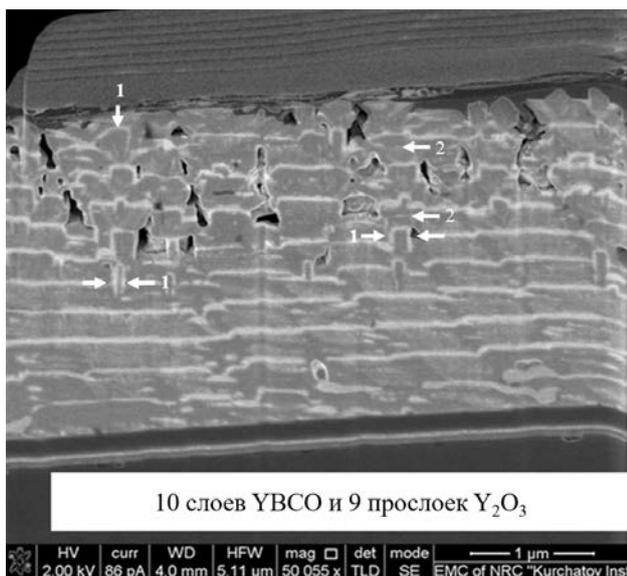
$c_{\parallel}$ -ориентированные кристаллиты при общей толщине пленки около 2400 нм занимают 98 % поверхности, что сопровождается прекращением роста критического тока при увеличении толщины пленок. В пленках с подслоями картина существенно изменяется: формирование слоев оксида иттрия заметно снижает плотность  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов, однако после толщины более 2400 нм критический ток в пленках с подслоями возрастает не так существенно (рис. 10а). Поскольку из-за наличия прослоек  $Y_2O_3$ , такие пленки обладают большей толщиной, чем аналогичные пленки без прослоек, то при пересчете на плотность критического тока различия в токонесущей способности пленок с прослойками и без них оказываются не столь большими. Максимальное значение  $j_c$  2 MA/cm<sup>2</sup> (77 K, SF) было получено при толщине композитной пленки 1850 нм с шестью прослойками  $Y_2O_3$  (рис. 10б).

Основную причину понижения  $j_c$  при дальнейшем увеличении толщины композитного сверхпроводящего слоя удалось выявить с помощью ПЭМ поперечных срезов. На рис. 11 представлена морфология образца, сформированного последовательным осаждением десяти слоев YBCO с девятью прослойками  $Y_2O_3$  с суммарной толщиной композитного слоя 2.6 мкм.

На фото хорошо различаются более темные слои YBCO и более светлые прослойки  $Y_2O_3$ , имеющие толщину, близкую к 10 нм, и расположенные практически эквидистантно, как и предполагалось по условиям их осаждения. Благодаря цветовому контрасту матрицы и прослоек становятся легко различимыми  $c_{\parallel}$ -ориентированные кристаллиты YBCO: при нанесении прослойки



**Рис. 10.** Графики для образцов YBCO (1) и композитов «YBCO + прослойки  $Y_2O_3$  (2). Зависимости от толщины образцов: а) критического тока (в А/12 мм ширины, 77 К, SF) и б) плотности критического тока (77 К, SF)



**Рис. 11.** РЭМ изображение поперечного среза 10-слойного образца YBCO с 9 прослойками  $Y_2O_3$ ; неровности слоев  $Y_2O_3$ , связанные с  $c_{||}$ -ориентированными кристаллитами (1); плоские частицы  $Y_2O_3$ , расположенные параллельно поверхности подложки (2)

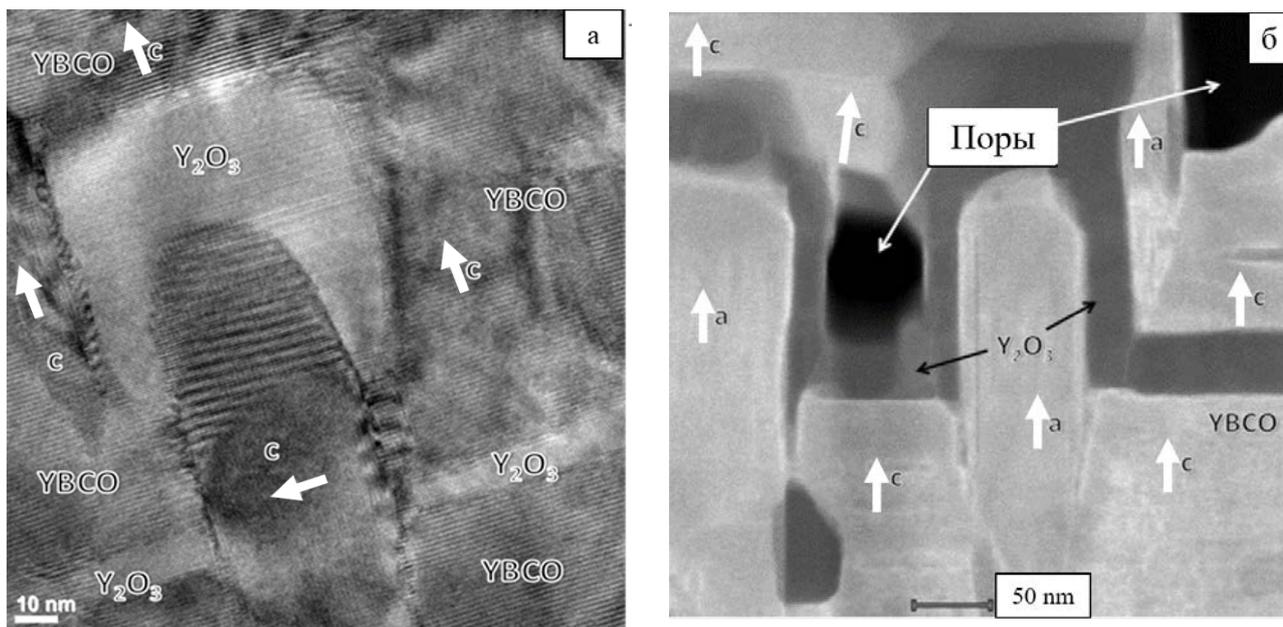
$Y_2O_3$  покрывают выступающие выше поверхности роста  $c_{||}$ -кристаллиты, таким образом образуются прямоугольные ступеньки, некоторые из которых выделены на рис. 11 стрелками. Данные ПЭМ поперечного среза (рис. 11) согласуются с результатами СЭМ поверхности пленок разной толщины (рис. 9в). Действительно, оба метода выявляют образование  $c_{||}$ -кристаллитов в композитных пленках в заметной концентрации, начиная с толщины  $\sim 1$  мкм.

Обращает на себя внимание хорошая конформность прослоек (слои  $Y_2O_3$  равномерной толщины покрывают грани как  $c_{||}$ -, так и  $c_{\perp}$ -кристаллитов), являющаяся следствием эпитаксиального характера этих контактов и низкого поверхностного натяжения на интерфейсе. Результаты ПЭМ на рис. 11 и 12 выявляют важную особенность морфологии композитов, подтверждающую исходную гипотезу настоящего исследования: прослойки  $Y_2O_3$  полностью покрывают  $c_{||}$ -ориентированные зерна и блокируют их дальнейший рост вдоль плоскости  $ab$ , при осаждении следующего слоя YBCO на поверхности  $Y_2O_3$  зарождаются только  $c_{\perp}$  ориентированные кристаллиты. В этом убеждают рис. 11 и 12, на последнем из которых ориентация слоев YBCO, примыкающих к  $c_{||}$ -кристаллиту, указана стрелками с обозначением кристаллографических осей.

В матрице YBCO хорошо различимы множественные вкрапления наночастиц  $Y_2O_3$ , имеющих преимущественно форму плоских чешуек, вытянутых вдоль плоскости подложки. Эти частицы образуются в результате того, что состав YBCO умышленно обогащен иттриевым компонентом по сравнению со стехиометрией 1:2:3 [16], они должны играть роль центров пиннинга, повышающих устойчивость критического тока сверхпроводника в магнитном поле.

Начиная с толщины  $\sim 1.5$  мкм, в слое композита начинают образовываться поры нанометрового размера, хорошо заметные на рис. 11 и укрупненно выделенные на рис. 12б. Это явление отмечалось в [11], однако до сих пор нет ясного понимания причин их образования. Результаты ПЭМ позволяют нам предложить следующий сценарий возникновения нанопор. Для газофазной эпитаксиальной кристаллизации пленок многокомпонентных фаз, в частности, фазы  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ , необходимо, чтобы каждый из компонентов, находящихся в паре, достиг поверхности роста и мог бы свободно перемещаться по ней за счет поверхностной диффузии атомов или ионов.

Заселение поверхности роста  $c_{||}$ -ориентированными кристаллитами заметно меняет как доступность этой поверхности для частиц, находящихся в паре, так и условия поверхностной диффузии. Между стенками соседних  $c_{||}$ -кристаллитов образуются «колодцы» с аспектным отношением  $\geq 2$  (рис. 12б), конформное заполнение которых  $c_{\perp}$  слоем YBCO становится затруднительным. Из основ газодинамики и массопереноса известно, что над поверхностью роста пленки образуется диффузионный слой – барьер, который должны преодолеть частицы из газовой фазы, чтобы достичь поверхности. Толщина этого слоя возрастает с уменьшением скорости газового потока и очевидно, что в «колодцах», где скорость потока мала, диффузионный слой имеет наибольшую толщину и оказывает наибольшее сопротивление проникновению компонентов YBCO к поверхности роста. Примечательно, что внутренняя поверхность нанопор в полученных нами композитах конформно покрыта слоем  $Y_2O_3$ , а в работе [13] на ПЭМ-изображениях наблюдали плотное заполнение пространств между соседними  $c_{||}$ -кристаллитами YBCO оксидом меди, т. е. доставка иттриевого и медного компонентов из пара вполне обеспечивает заполнение нанопор. Можно утверждать с большой определенностью, что



**Рис. 12.** ПЭМ изображения областей с  $c_{\parallel}$ -ориентированными кристаллитами, покрытыми слоем  $Y_2O_3$ : показан рост  $c_{\perp}$ -ориентированной пленки на  $c_{\parallel}$ -ориентированном зерне (а); Образование пор вблизи  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов (б)

недостаток именно бариевого компонента препятствует образованию ВТСП-фазы между соседними  $c_{\parallel}$ -кристаллитами, что можно связать с большой молекулярной массой частиц, поставляющих бариевый компонент, хотя их истинный состав неизвестен.

Возвышающиеся над поверхностью  $c_{\parallel}$ -кристаллиты сильно повышают шероховатость поверхности, что способствует ее охлаждению и резко увеличивает путь поверхностной диффузии, который должны пройти адсорбированные частицы компонентов, прежде чем займут места с локальным минимумом энергии. В результате поток поверхностной диффузии оказывается недостаточным для обеспечения конформного роста фазы, в первую очередь в пространствах между близко расположенными, вертикально стоящими  $c_{\parallel}$ -кристаллитами. Сопоставляя значения атомных масс и радиусов катионов, составляющих фазу  $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ , можно утверждать, что наименее диффузионно-подвижным является самый крупный и «тяжелый» катион  $Ba^{2+}$ , поэтому локальный дефицит бария (возникший из-за трудностей доставки через поверхностный диффузионный слой) не может быть восполнен его латеральным диффузионным перемещением. Таким образом, можно утверждать, что поверхностные  $c_{\parallel}$ -кристаллиты осложняют обе последовательные стадии газофазной эпитаксии YBCO – и поставку питающих веществ к поверх-

ности роста, и поверхностную диффузию вдоль нее, в результате при близком расположении соседних  $c_{\parallel}$ -кристаллитов между ними возникают места, незаполненные кристаллизующейся фазой YBCO, т. е. нанопоры, понижающих критическую плотность тока сверхпроводящих слоев большой толщины.

### Заключение

Методом MOCVD в режиме осаждения на непрерывно движущуюся ленту-подложку получены гетероэпитаксиальные слои высокотемпературного сверхпроводника YBCO и слоистые композиты YBCO /  $Y_2O_3$  – компоненты ВТСП-лент второго поколения. Показано, что после достижения толщины YBCO ~1900 нм в поверхностном слое происходит смена преимущественной ориентации роста фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , в результате чего поверхность покрывается  $c_{\parallel}$ -кристаллитами, препятствующими прохождению тока сверхпроводимости в направлении вдоль ленты-подложки; это обстоятельство снижает критическую плотность тока и не позволяет увеличивать токонесущую способность путем наращивания толщины ВТСП-слоя. Показано, что при анализе ориентации поверхностных кристаллитов метод сканирующей электронной микроскопии более информативен, чем РФА. Предложен и экспериментально апробирован способ снижения концентрации

$c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов в слоистых композитах YBCO /  $Y_2O_3$ . Показано, что тонкие (~ 10 нм) слои  $Y_2O_3$  препятствуют зарождению и развитию  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов, не нарушают высокоориентированного состояния ВТСП-матрицы, позволяют получать преимущественно  $c_{\perp}$ -ориентированные слои YBCO вплоть до толщины 4 мкм. Благодаря этому удается увеличить критический ток на 25–30 % и получать ленты с токонесящей способностью 500 А (12 мм ширины, 77 К, в собственном магнитном поле), сохранив высокую критическую плотность тока ( $j_c > 2$  МА/см). С помощью метода ПЭМ показано, что основная причина снижения  $j_c$  при дальнейшем наращивании толщины композитов заключается в образовании нанопор в приповерхностном слое растущей пленки. Проанализированы причины возникновения нанопор, сделан вывод, что они образуются вследствие близкого расположения  $c_{\parallel}$ -ориентированных кристаллитов, вызывающих повышение толщины диффузионного приподложечного слоя и тормозящих поток поверхностной диффузии. Высказано предположение, что при образовании нанопор затруднения в доставке к поверхности из пара и трудности поверхностной диффузии испытывает в первую очередь бариевый компонент ВТСП.

### 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. Fleshler S., Buczek D., Carter B., ...Ogata M. Scale-up of 2G wire manufacturing at American Superconductor Corporation. *Physica C*. 2009;469(15-20): 1316–1321. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.234>
2. Nagaishi T., Shingai Y., Konishi M., Taneda T., Ota H., Honda G., Kato T., Ohmatsu K. Development of REBCO coated conductors on textured metallic substrates. *Physica C*. 2009;469(15-20): 1311–1315. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.253>
3. Rosner C. H. Superconductivity: star technology for the 21st century. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2001;11(1): 39–48. <https://doi.org/10.1109/77.919283>
4. Mansour R. R. Microwave superconductivity. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2002;50(3): 750–759. <https://doi.org/10.1109/22.989959>
5. Hayakawa H., Yoshikawa N., Yorozu S., Fujimaki A. Superconducting digital electronics. *Proceedings of the IEEE*. 2004;92(10): 1549–1563. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.833658>

of the *IEEE*. 2004;92(10): 1549–1563. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.833658>

6. Wimbush S. C. Large scale applications of HTS in New Zealand. *Physics Procedia*. 2015;65: 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.125>

7. Zhu J., Zheng X., Qiu M., Zhang Z., Li J., Yuan W. Application simulation of a resistive type superconducting fault current limiter (SFCL) in a transmission and wind power system. *Energy Procedia*. 2015;75: 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.498>

8. Iwasaki H., Inaba S., Sugioka K., Nozaki Y., Kobayashi N. Superconducting anisotropy in the Y-based system substituted for the Y, Ba and Cu sites. *Physica C*. 1997;290: 113. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)00634-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00634-5)

9. Freyhardt H. C., Hellstrom E. E. High-temperature superconductors: A Review of  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  and  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ . *Cryogenic Engineering*. New York: Springer; 2007. pp. 309–339. <https://doi.org/10.1007/0-387-46896-X>

10. Dimos D., Chaudhari P., Mannhart J. Superconducting transport properties of grain boundaries in  $YBa_2Cu_3O_7$  bicrystals. *Phys. Rev. B*. 1990;41: 4038–4049. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4038>

11. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. А. Гояла. М.: ЛКИ; 2009. 432 с.

12. Zhang H., Yang J., Wang S., Wu Y., Lv Q., Li S. Film thickness dependence of microstructure and superconductive property of PLD prepared YBCO layers. *Physica C*. 2014;499: 54–56. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.01.001>

13. Markelov A. V., Samoilenkov S. V., Akbachev A. R., Vasiliev A. L., Kaul A. R. Control of orientation of  $RBa_2Cu_3O_7$  films on substrates with low lattice mismatch via seed layer formation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 2011;21(3): 3066–3069. <https://doi.org/10.1109/TASC.2010.2102992>

14. Granozio F. M., Salluzzo M., Scotti di Uccio U., Maggio-Aprile I., Fischer O. Competition between a-axis and c-axis growth in superconducting  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films. *Phys. Rev. B*. 2000;61(1): 756–765. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.756>

15. Jeschke R., Schneider G., Ulmer G. Linker influence of the substrate material on the growth direction of  $YBaCuO$  thin films. *Physica C*. 1995;243: 243–251. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00019-4](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00019-4)

16. Moyzykh M., Boytsova O., Amelichev V., Samoilenkov S., Voloshin I., Kaul A., Lacroix B., Paumier F., Gaboriaud R. Effects of yttrium oxide inclusions on the orientation and superconducting properties of YBCO films. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(2): 91–98. Режим доступа: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_2\\_2013\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_001.pdf)

17. 2G HTS Wire Specification Overview. Available at: <http://www.superpower-inc.com/system/files/>

SP\_2G+Wire+Spec+Sheet\_2014\_web\_v1\_0.pdf (accessed 29 October 2016).

18. Murakami M., Gotoh S., Fujimoto H., Yamaguchi K., Koshizuka N., Tanaka S. Flux pinning and critical currents in melt processed YBaCuO superconductors. *Superconductor Science and Technology*. 1991;4: S43–S50. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/4/1S/005>

19. Zhao P., Ito A., Goto T. Rapid deposition of YBCO films by laser CVD and effect of lattice mismatch on their epitaxial growth and critical temperature. *Ceramics International*. 2013;39: 7491–7497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.098>

20. Zhao P., Ito A., Goto T., Tu R. High-speed growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> film with high critical temperature on MgO single crystal substrate by laser chemical vapor deposition. *Superconductor Science and Technology*. 2010;23(12): 125010. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/12/125010>

21. Zhao P., Ito A., Goto T., Tu R. Fast epitaxial growth of *a*-axis- and *c*-axis-oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films on (1 0 0) LaAlO<sub>3</sub> substrate by laser chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*. 2010;257: 4317–4320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.047>

22. Hammond R. H., Bormann R. Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria. *Physica C*. 1989;162-164: 703–704. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)91218-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)91218-5)

23. Voronin G. F., Degterov S. A. Solid State Equilibria in the Ba-Cu-O System. *J. Solid State Chem*. 1994;110(1): 50–57. (and references therein). <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1134>

24. Lindemer T. B., Specht E. D. The BaO-Cu-CuO system. Solid-liquid equilibria and thermodynamics of BaCuO<sub>2</sub> and BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Physica C*. 1995;255(1-2): 81–94. (and references therein). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00460-2](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00460-2)

25. Samoylenkov S. V., Gorbenko O. Yu., Graboy I. E., Kaul A. R., Zandbergen H. W., Connolly E. Secondary phases in (001)RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> epitaxial thin films. *Chemistry of Materials*. 1999;11(9): 2417–2428. <https://doi.org/10.1021/cm991016v>

26. Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Kamenev A. A. The role of heteroepitaxy in the development of new thin-film oxide-based functional materials. *Russian Chemical Reviews*. 2004;73(9): 932–953. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n09ABEH000919>

27. Murakami Y., Goto H., Taguchi Y., Nagasaka Y. Measurement of out-of-plane thermal conductivity of epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films in the temperature range from 10 K to 300 K by photothermal reflectance.

*International Journal of Thermophysics*. 2017;38(10): 160. <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2294-7>

28. Агабабов С. Г., Влияние шероховатости поверхности твердого тела на его радиационные свойства и методы их экспериментального определения. *Теплофизика высоких температур*. 1968;6(1):78–88.

29. Саяпина В. И., Свет Д. Я., Попова О. Р. Влияние шероховатости поверхности на излучательную способность металлов. *Теплофизика высоких температур*. 1972;10(3): 528–535.

30. Mukaida M., Miyazawa S. Nature of preferred orientation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993;32(10): 4521–4528. <https://doi.org/10.1143/jjap.32.4521>

31. Маркелов А. В. Влияние буферных слоев на ориентированный рост пленок RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (R – редкоземельный элемент) и их сверхпроводящие характеристики. Дисс. ... канд. химических наук. М.: МГУ; 2011. 108 с.

#### Информация об авторах

Щукин Александр Евгеньевич, аспирант, химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: aleksandr.shukin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3502-2950>.

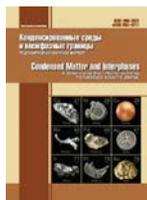
Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор, химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация; e-mail: arkaul@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>.

Васильев Александр Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, ведущий научный сотрудник ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», заведующий лабораторией электронной микроскопии Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.vasiliev56@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7884-4180>.

Руднев Игорь Анатольевич, д. ф.-м. н., профессор, Институт лазерных и плазменных технологий, Национальный Исследовательский Ядерный Университет «Московский институт физических исследований», Москва, Российская Федерация; e-mail: iarudnev@mephi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5438-2548>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Received 2 January 2021; Approved after reviewing 15 February 2021; Accepted 15 March 2021; Published online 25 March 2021



# Конденсированные среды и межфазные границы

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

## Краткие сообщения

### Поздравляем профессора Александра Викторовича Введенского



2 апреля 2021 года 75-летний юбилей отмечает профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета Александр Викторович Введенский.

Александр Викторовича отличает неизменно высокий уровень академических и научных достижений в области теоретической и прикладной электрохимии. Фундаментальные научные исследования в области анодного растворения сплавов, фотоэлектрохимии, электрокатализа, электроокисления органических соединений, реализуемые под руководством профессора А. В. Введенского, весьма актуальны и получают поддержку в форме грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства науки и высшего образования РФ. Юбиляр является членом Международного электрохимического общества (International Society of Electrochemistry), Научного совета РАН по электрохимии, Организационного комитета Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН», редакционной коллегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

В период с 2000 по 2019 год Александр Викторович руководил кафедрой физической химии ВГУ. Незаурядные организаторские способности позволили создать все необходимые условия для успешной научно-образовательной работы на кафедре, которая в течение многих лет входит в число лидеров на химическом факультете. По инициативе профессора А. В. Введенского проводились стажировки студентов и сотрудников кафедры в Институте физической химии и электрохимии РАН и Высшей школе химии в Париже, организованы зарубежные командировки преподавателей, сформированы научные контакты с ведущими вузами, научными учреждениями РФ и других стран. Александр Викторович является председателем диссертационного совета Д212.038.08 по химическим наукам, в котором успешно проходят защиты кандидатских и докторских диссертаций.

Профессора А. В. Введенского отличает принципиальность, целеустремленность, ответственный и творческий подход к решению целого спектра научно-педагогических проблем. Он является настоящим генератором новых интересных и оригинальных научных идей, принимает непосредственное участие в их реализации, постановке актуальных задач в рамках научных интересов кафедры и формировании оптимальных способов их решения.

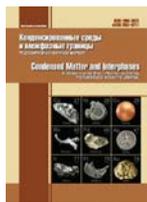
Важнейшее направление научно-организационной деятельности Александра Викторовича связано с работой в редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы». Он является автором, рецензентом, консультантом ряда научных работ. Мы благодарим его за неравнодушное отношение к издательской деятельности, за поддержку научных работ молодых ученых, за всестороннюю помощь.

Поздравляя профессора, д. х. н. Александра Викторовича Введенского с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, семейного благополучия, успехов в профессиональной деятельности.

*Коллектив Воронежского государственного университета, редколлегия журнала Конденсированные среды и межфазные границы»*



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## Правила для авторов – редакция 2021 года

Статьи представляются в текстовом редакторе Microsoft Word 2003 версии.

**Шрифт** набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Научная статья / Обзорная статья (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/000>

## Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

(заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

Н. Н. Афонин<sup>\*1</sup>, В. А. Логачева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет,  
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация  
(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

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

### Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

**Цель статьи:** актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

**Экспериментальная часть:** даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

**Выводы:** излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

**Ключевые слова:** должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования. Рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № ... Авторы выражают благодарность к. х. н. В. С. Семейкиной (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) за помощь...

(в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью)

**Для цитирования:** Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

**For citation:** Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

\*Афонин Николай Николаевич, e-mail: [nafonin@vspsu.ac.ru](mailto:nafonin@vspsu.ac.ru) (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2021

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>**Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt***(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)***N. N. Afonin<sup>\*1</sup>, V. A. Logacheva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Voronezh State Pedagogical University,  
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation  
*(адрес берется с английского сайта организации)*<sup>2</sup>Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation**Abstract***(переводится на английский язык текст аннотации)***Purpose:****Experimental:****Conclusions:****Keywords:** Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides**Acknowledgements:** the work was carried out within the framework of project No... supported by Russian Science Foundation. The authors are grateful to PhD in Chemistry V. S. Semeykina (Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences) for help ...**For citation:** Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>**Для цитирования:** Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000><sup>\*</sup>Nikolay N. Afonin, [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru)

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2021

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

**ОСНОВНОЙ ТЕКСТ СТАТЬИ***(статьи журнала структурированы по схеме IMRAD)*

В 2021 году все статьи будут переводиться на английский язык, требования к русскоязычной версии статьи, отдаваемой в перевод:

1. Автор должен снабжать статью глоссарием, охватывающим все научные термины для нее.
2. Избегать длинных предложений (4 и более строк).
3. Избегать сложносочиненных предложений.
4. Избегать последовательные обороты в родительном падеже (не более 3х в одном предложении).
5. Избегать большое количество причастных и деепричастных оборотов (в одном предложении их не должно быть более 2х).
6. Автор должен сообщить свой e-mail и сотовый телефон, чтобы переводчик смог связаться с ним для консультации по непонятным частям текста.

**1. Введение**

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источников и

сравнить взгляды авторов; часть источников должна быть англоязычной. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

#### **Пример оформления:**

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно в первую очередь на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Желательно использовать 20–30 источников. Из них за последние 3 года – не менее 15, иностранных – не менее 10. Следует указать фамилии авторов (необходимо в описание вносить всех авторов, не сокращая их до трех, четырех и т. п.), название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

### **2. Экспериментальная часть**

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

### **3. Результаты и обсуждение**

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и **отдельно** английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или или Math Type** по левому краю. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

#### **Пример оформления:**

##### *2.1. Рентгенодифракционные исследования*

**Пример оформления подписей в тексте:** рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

**Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи**, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском** языках представляются отдельными файлами в формате \*.tif, \*.jpg, \*.cdr, \*.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

### **4. Выводы или Заключение**

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные резуль-

таты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

### **Заявленный вклад авторов**

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

### **Пример 1:**

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

### **Пример 2:**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### **Конфликт интересов**

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

### **Список литературы**

*(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)*

### **Примеры оформления:**

#### **Статьи в научных журналах**

1. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>

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

3. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А, Кущев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук, сер. Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>

#### **Книги и монографии**

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

5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339-356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия; 1978. 360 с.

#### **Материалы конференции**

6. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

#### **Интернет ресурс**

7. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: [www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71](http://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71)

## References

### Примеры оформления:

#### Journal article

1. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
3. Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Sinelnikov A. A., Soldatenko S. A., Kushchev S. B., Ievlev V. M. Thin films of palladium oxide for gas sensors. *Doklady Physical Chemistry*. 2016;470(2): 158–161. <https://doi.org/10.1134/s0012501616100055>

#### Book: print

4. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience; 1972. 382 p.
5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>
6. Tretyakov Yu. D. *Tverdofaznye reaktsii [Solid phase reactions]*. Moscow: Khimiya Publ.; 1978. 360 p. (In Russ.)

#### Conference proceeding: individual paper

6. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

#### Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: [www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71](http://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71)

Если нет переведенной версии, дается транслитерированное название. Транслитерируются фамилии авторов и русскоязычные названия источников. В квадратных скобках переводятся на английский язык названия статей, монографий, сборников статей, конференций. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки (In Russ.).

### Информация об авторах

*(приводится на русском и английском языках)*

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна; электронная почта. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>).

### Пример оформления:

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественно-научных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>.

*Nikolay N. Afonin*, DSc in Chemistry, Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [nafonin@vspu.ac.ru](mailto: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](mailto:kcmf@main.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Vera A. Logachova, PhD in Chemistry, Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

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

Valery V. Voronov, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Поступила в редакцию 30.01.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

**Пример оформления:**

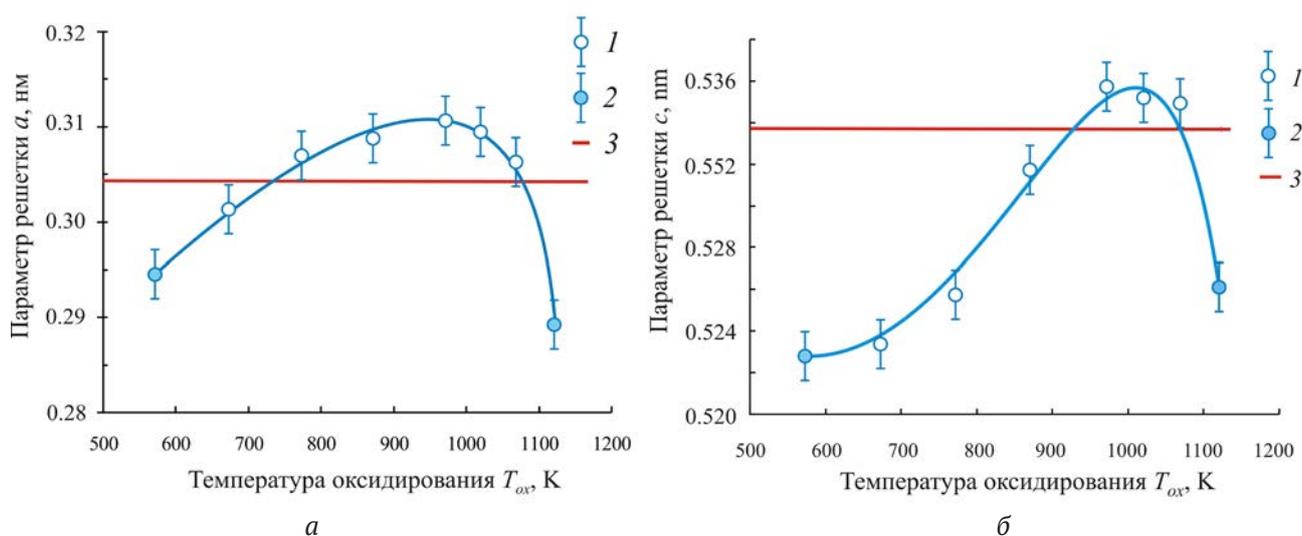
**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления  $T_{ox}$ : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

**Fig. 1.** Dependences of the parameters  $a$  and  $c$  of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature  $T_{ox}$ : 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

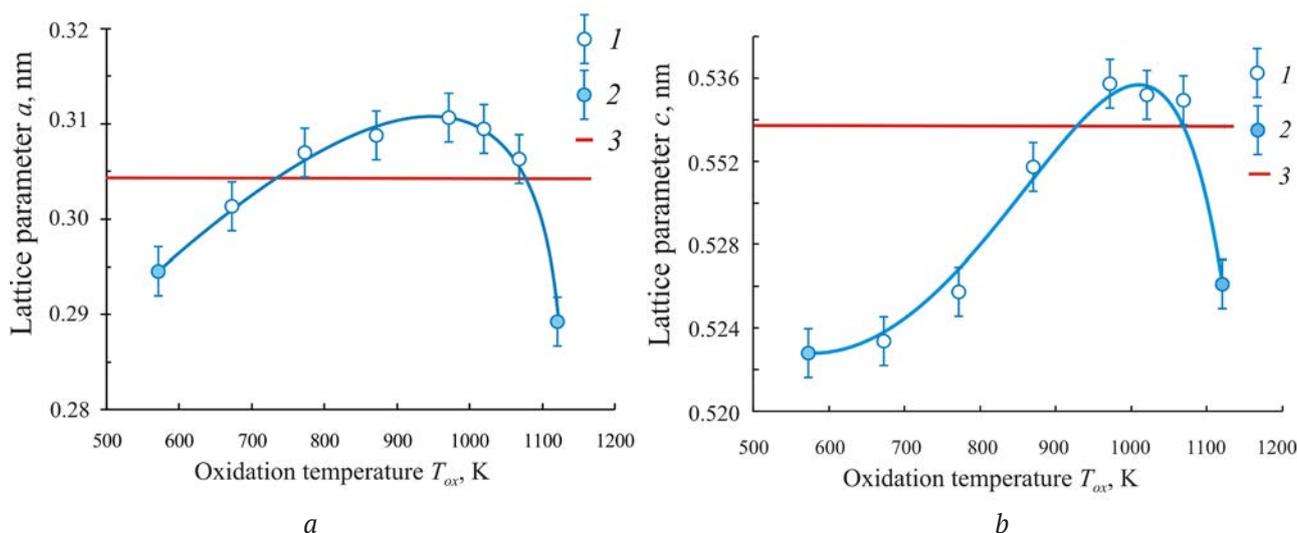
**Таблица 1.** Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

**Table 1.** The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

**Пример оформления рисунков:**



**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления  $T_{ox}$ : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]



**Fig. 1.** Dependences of the parameters  $a$  and  $c$  of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature  $T_{ox}$ : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

**Пример оформления таблиц:**

**Таблица 1.** Значения ионных радиусов палладия  $Pd^{2+}$  и кислорода  $O^{2-}$  [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов $R_{ion}$ , нм
$Pd^{2+}$	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
$O^{2-}$	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

\* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

**Table 1.** Values of palladium  $Pd^{2+}$  and oxygen  $O^{2-}$  ionic radii [30 – 32]

Ion	Coordination number CN	Coordination polyhedron	Values of ionic radii $R_{ion}$ , nm
$Pd^{2+}$	4	Square (rectangular)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
$O^{2-}$	4	Tetragonal tetrahedron	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

\*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

**ГЛОССАРИЙ НАУЧНЫХ ТЕРМИНОВ**

*(формируется отдельным файлом)*

**Пример глоссария:**

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

С. Н. Грушевская, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

**Parameters of oxide films anodically formed on Ag-Zn Alloys with different concentrations of vacancy defects in the surface layer**

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Автор для переписки - Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru, phone: +7(903) 857-32-08.

Анодное окисление	Anodic oxidation
Вольтамперометрия	Voltammetry
Диффузионно-лимитируемый	Diffusion-limited

Изопропиловый спирт	Isopropyl alcohol
Коррозионный потенциал	Open-circuit potential
Коттрелевские координаты	Cottrel coordinates
Кулонометрия	Coulometry
Обесцинкование	Dezincification
Оксидообразование	Oxide formation
Перенапряжение	Overpotential
Поляризация	Polarization
Потенциал свободной коррозии	Open-circuit potential
Потенциодинамический	Potentiodynamic
Потенциостат	Potentiostat
Реактивы классификации «х.ч.»	Chemically pure reagents
Рентгеновская дифрактометрия	X-ray diffractometry
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy
Структурно-разупорядоченный	Structure-disordered
Токовый транзист	Current transient
Эпоксидная смола	Epoxy resin

### СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

*(пересылаются в формате PDF)*

Сопроводительное письмо (с указанием возможности открытой публикации)

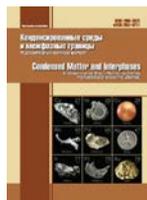
Лицензионный договор (*подписывается всеми авторами*) <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>

### КОРРЕКТУРА

Текст, передаваемый в перевод, является окончательным и не подлежит каким-либо правкам после его перевода. Все вопросы автор обсуждает непосредственно с переводчиком. Корректурa английского текста статьи осуществляется в вордовском файле с использованием функции исправлений:

<https://support.office.com/ru-ru/article/%D0%98%D1%81%D0%BF%D1%80%D0%B0%D0-%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F-%D0%B2-word-197ba630-0f5f-4a8e-9a77-3712475e806a>

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем **в трехдневный срок**. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах. Исправления вносятся в pdf файл статьи, выбрав инструменты «выделение» и «комментарии и пометки».



Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**Zinc-nickel alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion, and selective dissolution. A review**

D. V. Burliaev, O. A. Kozaderov<sup>✉</sup>, P. Volovitch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris,

11 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France

**Abstract**

A review of the literature is devoted to the patterns of the electrodeposition of zinc-nickel alloys including the kinetics of cathodic reduction of zinc, nickel, and zinc-nickel alloys in ammonium chloride, sulphate, and glycinate deposition electrolytes. We studied the data on the effectiveness of the corrosion resistance of zinc-nickel coatings and summarised the principal patterns of selective dissolution of the Zn-Ni alloys. The role of the addition of glycine to an ammonium chloride deposition electrolyte was determined in the modification of the morphological and anticorrosive properties of the coatings.

**Keywords:** electrodeposition, kinetics, zinc-nickel coatings, ammonium chloride electrolyte, glycine, current efficiency, corrosion, selective dissolution, voltammetry, chronoamperometry

**For citation:** Burliaev D. V., Kozaderov O. A., Volovitch P. Zinc-nickel alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion, and selective dissolution. A review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**Для цитирования:** Бурляев Д. В., Козадеров О. А., Волович П. Цинк-никелевые сплавные покрытия: кинетика электроосаждения, коррозия и селективное растворение. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3292>

**Information about the authors**

*Oleg A. Kozaderov*, DSc in Chemistry, Head of the Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

*Dmitrii V. Burliaev*, postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [dimn0@yandex.ru](mailto:dimn0@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3826-686X>.

*Polina Volovitch*, Professor, PSL University, CNRS-Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France; e-mail: [polina.volovitch@chimieparistech.psl.eu](mailto:polina.volovitch@chimieparistech.psl.eu). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5729-9830>

✉ Oleg A. Kozaderov, e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)  
© Burliaev D. V., Kozaderov O. A., Volovitch P., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>**Liquidus surface of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$** **I. B. Bakhtiyarly, R. J. Kurbanova, Sh. S. Abdullaeva<sup>✉</sup>,\* Z. M. Mukhtarova, F. M. Mammadova***Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid pr., Baku AZ-1143, Azerbaijan***Abstract**

A projection of the liquidus surface of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  was constructed as a result of experimental studies of quasi-binary and non-quasi-binary sections and based on the data on binary systems comprising a ternary system. Each section (six quasi-binary and four non-quasi-binary ones) was studied separately using complex methods of physicochemical analysis: differential thermal analysis, X-ray phase analysis, and microstructural analysis.

It was found that the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  has six fields of primary crystallisation of separate phases and eleven monovariant equilibrium curves along which two phases are co-crystallised. Non-variant equilibrium points were obtained through the extrapolation of the direction of monovariant equilibrium curves.

The quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$  is characterised by 17 non-variant equilibrium points, where  $E_1-E_5$  are triple eutectic points.

The projection diagram of the liquidus surface is characterised by three crystallisation fields of the initial components ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ), four fields of binary compounds, and one field of a complex compound ( $\text{CuFeIn}_3\text{S}_6$ ).

Since complete solubility of the initial components in liquid and solid states is observed in the quasi-binary section  $\text{CuIn}_5\text{S}_8-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , the fields of primary crystallisation of  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  are absent; they are replaced by an unlimited solid solution based on these components.

The fields of primary crystallisation of  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ , and  $\text{CuInS}_2$  are the most extensive in the ternary system  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . The reactions occurring at monovariant equilibrium points are presented.

**Keywords:** system, quasi-ternary, eutectic, liquidus, section

**Acknowledgements:** the study was supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, grant EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/15/1.

**For citation:** Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Abdullaeva Sh. S., Mukhtarova Z. M., Mammadova F. M. Liquidus Surface of the Quasi-ternary System  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 16–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

**Для цитирования:** Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Дж., Абдуллаева Ш. С., Мухтарова З. М., Маммадова Ф. М. Поверхность ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{FeS}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 16–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3293>

**Information about the authors**

*Bakhtiyarly Ikhtiyar Bahram oglu*, DSc in Chemistry, Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: [ibakhtiyarli@mail.ru](mailto:ibakhtiyarli@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>.

*Kurbanova Ruksana Jalal kizi*, DSc of Philosophy in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6467-0079>.

*Abdullaeva Shahri Seyfaly kizi*, postgraduate student, Junior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: [sehri.abdullayeva.83@mail.ru](mailto:sehri.abdullayeva.83@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1723-2783>.

*Mukhtarova Ziyafat Mamed kizi*, DSc of Philosophy in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: [ziyafatmukhtarova@mail.ru](mailto:ziyafatmukhtarova@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

*Mammadova Fatmahanum Mamed*, Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: [Fatma.mammadova.1959@mail.ru](mailto:Fatma.mammadova.1959@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8848-1018>.

✉ Abdullaeva Shahri Seyfaly, email: [sehri.abdullayeva.83@mail.ru](mailto:sehri.abdullayeva.83@mail.ru)

© Bakhtiyarly I. B., Kurbanova R. J., Abdullaeva Sh. S., Mukhtarova Z. M., Mammadova F. M., 2021

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>**Spectral manifestations of the exciton-plasmon interaction of Ag<sub>2</sub>S quantum dots with silver and gold nanoparticles****I. G. Grevtseva, T. A. Chevychelova, V. N. Derepko, O. V. Ovchinnikov<sup>✉</sup>, M. S. Smirnov, A. S. Perepelitsa, A. S. Parshina***Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

## Abstract

The purpose of our study was to develop methods for creating hybrid nanostructures based on colloidal Ag<sub>2</sub>S quantum dots, pyramidal silver nanoparticles, Au nanorods, and to determine the spectral-luminescent manifestations of exciton-plasmon interactions in these structures. The objects of the study were Ag<sub>2</sub>S quantum dots passivated with thioglycolic acid (Ag<sub>2</sub>S/TGA QDs) and 2-mercaptopropionic acid (Ag<sub>2</sub>S/2-MPA QDs), gold nanorods (Au NRs), silver nanoparticles with pyramidal geometry (Ag NPs), and their mixtures. The spectral properties were studied using a USB2000+ with a PMC-100-20 photomultiplier system (Becker & Hickl Germany). The article considers the transformation of the luminescence spectra of colloidal Ag<sub>2</sub>S/TGA QDs and Ag<sub>2</sub>S/2-MPA QDs in mixtures with pyramidal Ag NPs and Au NRs. The study demonstrated the presence of the effects of the contour transformation of the luminescence spectra due to the Fano effect, as well as the luminescence quenching following direct contact between QDs and NPs.

**Keywords:** silver and gold nanoparticles, silver sulfide quantum dots, hybrid nanostructures, luminescence spectrum

**Acknowledgements:** The reported study was supported by a grant of the President of the Russian Federation to support leading scientific schools of the Russian Federation, project No. NSh-2613.2020.2. The results of transmission electron microscopy were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

**For citation:** Grevtseva I. G., Chevychelova T. A., Derepko V. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Parshina A. S. Spectral manifestations of exciton-plasmon interaction of Ag<sub>2</sub>S quantum dots with silver and gold nanoparticles. *Kondensirovannyyesredy i mezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

**Для цитирования:** Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Паршина А. С. Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек Ag<sub>2</sub>S с наночастицами серебра и золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

**Information about the authors**

*Irina G. Grevtseva*, PhD in Physics and Mathematics, lecturer, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>.

*Tamara A. Chevychelova*, postgraduate student Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [t.chevychelova@rambler.ru](mailto:t.chevychelova@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Violetta N. Derepko*, postgraduate student Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [viol.physics@gmail.com](mailto:viol.physics@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9096-5388>

*Oleg V. Ovchinnikov*, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>

*Mikhail S. Smirnov*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>

✉ Oleg V. Ovchinnikov, e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru)

© Grevtseva I. G., Chevychelova T. A., Derepko V. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Parshina A. S., 2021

*Aleksey S. Perepelitsa*, PhD in Physics and Mathematics, senior lecturer, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Anna S. Parshina*, master's degree student, Department of Materials Science and Nanotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anyuta\_parshina@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9455-2062>

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

## Phase relations in the $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$ system

S. Z. Imamaliyeva<sup>1</sup>✉, G. I. Alakbarzade<sup>2</sup>, D. M. Babanly<sup>1,3</sup>, M. V. Bulanova<sup>4</sup>, V. A. Gasymov<sup>1</sup>, M. B. Babanly<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Azerbaijan National Aerospace Agency, 159 Azadlig ave, AZ-1106, Baku, Azerbaijan*

<sup>3</sup>*Azerbaijan State Oil and Industry University, French-Azerbaijani University (UFAZ), 16/21 Azadliq prospekti, Baku AZ-1101, Azerbaijan*

<sup>4</sup>*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NASU, 3 Krzhizhanovskiy st., Kiev 03142, Ukraine*

### Abstract

The phase equilibria in the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  concentration area of the Tl–Bi–Tb–Te quaternary system were investigated by using the differential thermal analysis and powder X-ray diffraction techniques. The diagram of the solid-phase equilibria of this system at room temperature was constructed. It was established that the  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  section divides the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system into two independent subsystems. It was found that the  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  subsystem is characterized by the formation of a wide field of solid solutions with a  $Tl_5Te_3$  structure ( $\delta$ -phase) that occupy more than 90% of the area of the concentration triangle. The results of X-ray phase analysis of alloys of the  $Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6-TlTbTe_2-TlBiTe_2$  subsystem showed the formation of wide regions of solid solutions based on  $TlTbTe_2$  and  $TlBiTe_2$  along the section of  $TlTbTe_2-TlBiTe_2$  ( $\beta_1$ - and  $\beta_2$ -phases) and made it possible to determine the location of the heterogeneous phase regions in this subsystem. The parameters of crystal lattices of mutually saturated compositions of the  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -, and  $\delta$ -phases are calculated from powder diffraction patterns.

The paper also presents some polythermal sections, isothermal sections at 740 and 780 K of the phase diagram, as well as projections of the liquidus and solidus surfaces of the  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  subsystem. The liquidus surface consists of three fields of the primary crystallization of  $\alpha$  ( $Tl_2Te$ )-,  $\delta$ - and  $\beta_1$ -phase. The constructed isothermal sections clearly demonstrate that the directions of the tie lines do not coincide with the T–x planes of the studied internal sections, which is characteristic of non-quasi-binary polythermal sections. The obtained new phases are of interest as potential thermoelectric and magnetic materials.

**Keywords:**  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system, phase equilibria, solid solutions, powder X-ray diffraction, crystal lattice, topological insulators

**Acknowledgements:** 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., Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Bulanova M. V., Gasymov V. A., Babanly M. B. Phase relations in the  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$  system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23 (1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

**Для цитирования:** Имамалиева С. З., Алекберзаде Г. И., Бабанлы Д. М., Буланова М. В., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-TlBiTe_2-TlTbTe_2$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 32–40. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3296>

✉ Samira Zakir Imamaliyeva, e-mail: samira9597a@gmail.com

© Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Bulanova M. V., Gasymov V. A., Babanly M. B., 2021

### 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>.

*Ganira I. Alakbarzade*, PhD student, Azerbaijan National Aerospace Agency, Baku, Azerbaijan; e-mail: alakbarzade@gmail.com ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8500-0007>

*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>.

*Marina V. Bulanova*, DSc in Chemistry, Leading Researcher, I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine; e-mail: mvbulanova2@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8691-0982>.

*Vagif A. Gasymov*, PhD in Chemistry, Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

*Mahammad B. Babanly*, DSc in Chemistry, Professor, Associate 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>.

### Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

## Features of the two-stage formation of macroporous and mesoporous silicon structures

**A. S. Lenshin**✉, **A. N. Lukin**, **Ya. A. Peshkov**, **S. V. Kannykin**, **B. L. Agapov**,  
**P. V. Seredin**, **E. P. Domashevskaya**

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

### Abstract

The aim of this work was the formation of multilayer structures of macroporous silicon and the study of their structural, morphological, and optical properties in comparison with the properties of multilayer structures of mesoporous silicon.

The paper presents the results of the development of techniques for the formation of multilayer structures of porous silicon *por-Si* by stepwise change in the current with two-stage modes of electrochemical etching.

The data on the morphology, composition, and porosity of macroporous and mesoporous silicon samples were obtained using scanning electron microscopy, IR spectroscopy, and X-ray reflectivity. It was shown that with the two-stage growth of porous silicon layers, the depth of the boundary between the layers of the structure was determined by the primary mode of electrochemical etching, while the total layer thickness increased with an increase in the current density of electrochemical etching.

A comparative analysis of the relative intensity and fine structure of vibrational modes of IR spectra indicated a significantly more developed specific pore surface and greater sorption capacity of mesoporous silicon as compared to macroporous silicon.

**Keywords:** macroporous silicon, mesoporous silicon, electrochemical etching, porosity, IR spectra, X-ray reflectivity

**Acknowledgements:** The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Government of the Voronezh Region in the framework of the scientific project No. 19-42-363004. The work on the development of techniques for the formation of porous silicon layers with different porosity was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant 19-72-10007. This work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for

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

© Lenshin A. S., Lukin A. N., Peshkov Ya. A., Kannykin S. V., Agapov B. L., Seredin P. V., Domashevskaya E. P., 2021

2020–2022, project No. FZGU-2020-0036. The studies were conducted in the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University (<http://ckp.vsu.ru>).

**For citation:** Lenshin A. S., Lukin A. N., Peshkov Ya. A., Kannykin S. V., Agapov B. L., Seredin P. V., Domashevskaya E. P. Features of two-stage formation of macroporous and mesoporous silicon structures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (1): 41–49. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

**Для цитирования:** Леншин А. С., Лукин А. Н., Пешков Я. А., Канькин С. В., Агапов Б. Л., Середин П. В., Домашевская Э. П. Особенности двухстадийного формирования структур макропористого и мезопористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 41–48. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3300>

### Information about the authors

*Alexander S. Lenshin*, PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [lenshinas@phys.vsu.ru](mailto:lenshinas@phys.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>.

*Anatoly N. Lukin*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>.

*Yaroslav A. Peshkov*, PhD student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [Tangar77@mail.ru](mailto:Tangar77@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

*Sergey V. Kannykin*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [svkannykin@gmail.com](mailto:svkannykin@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>.

*Boris L. Agapov*, PhD in Technical Science, Centre for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [b.agapov2010@yandex.ru](mailto:b.agapov2010@yandex.ru).

*Pavel V. Seredin*, DSc in Physics and Mathematics, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [paul@phys.ru](mailto:paul@phys.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>.

*Evelina P. Domashevskaya*, DSc in Physics and Mathematics, Full Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>.

### Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

## Luminescent properties of colloidal mixtures of Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots and gold nanoparticles

O. V. Ovchinnikov✉, M. S. Smirnov, I. G. Grevtseva, V. N. Derepko, T. A. Chevychelova, L. Yu. Leonova, A. S. Perepelitsa, T. S. Kondratenko

Voronezh State University,  
1 Universitetskaya ploshad, Voronezh 394018, Russian Federation

### Abstract

The aim of the study is to establish spectral-luminescent interaction effects in mixtures of colloidal Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots passivated with 2-mercaptopropionic acid and Au and Au/SiO<sub>2</sub> nanoparticles. The studied samples of Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots, Au and Au/SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their mixtures were obtained by methods of colloidal synthesis and were characterised using transmission electron microscopy. The absorption, luminescence and time-resolved luminescence spectroscopy were used as the main investigation methods. The measurements were carried out at temperatures of 77 K and 300 K. The spectral-luminescent properties of “free” Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots and those interacting with Au and Au/

✉ Oleg V. Ovchinnikov, e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru)

© Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Derepko V. N., Chevychelova T. A., Leonova L. Yu., Perepelitsa A. S., Kondratenko T. S., 2021

SiO<sub>2</sub> nanoparticles were compared. It was found that the luminescence properties of Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots can be controlled under conditions of changing plasmon–exciton coupling achieved during the formation of a dielectric SiO<sub>2</sub> shell on the surface of Au nanoparticles as well as a result of a polymer introduced into the colloidal mixture.

**Keywords:** Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots, gold nanoparticles, core/shell, silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), extinction spectrum, plasmon–exciton interaction

**Acknowledgements:** the study was carried out within the framework of the Grant of the President of the Russian Federation to Support Leading Scientific Schools of the Russian Federation, project NSH-2613.2020.2. The results of transmission electron microscopy using a Libra 120 microscope were obtained with the help of the equipment of the Center for Collective Use of Voronezh State University.

**For citation:** Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Derepko V. N., Chevychelova T. A., Leonova L. Yu., Perepelitsa A. S., Kondratenko T. S. Luminescent properties of colloidal mixtures of Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S quantum dots and gold nanoparticles. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Дерепко В. Н., Чевычелова Т. А., Леонова Л. Ю., Перепелица А. С., Кондратенко Т. С. Люминесцентные свойства коллоидных смесей квантовых точек Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S с наночастицами золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 40–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

### Information about the authors

*Oleg V. Ovchinnikov*, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ovchinnikov\\_o\\_v@rambler.ru](mailto:ovchinnikov_o_v@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>.

*Mikhail S. Smirnov*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>.

*Irina G. Grevtseva*, PhD in Physics and Mathematics, Lecturer, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>.

*Violetta N. Derepko*, PhD student, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [viol.physics@gmail.com](mailto:viol.physics@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9096-5388>.

*Tamara A. Chevychelova*, PhD student, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [t.chevychelova@rambler.ru](mailto:t.chevychelova@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Liana Yu. Leonova*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [liana.leonova@mail.ru](mailto:liana.leonova@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4171-4176>.

*Aleksey S. Perepelitsa*, PhD in Physics and Mathematics, senior lecturer, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [a-perepelitsa@yandex.ru](mailto:a-perepelitsa@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>.

*Tamara S. Kondratenko*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [tamara-shatskikh@rambler.ru](mailto:tamara-shatskikh@rambler.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4936-0130>.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>**Ozone detection by means of semiconductor gas sensors based on palladium (II) oxide****S. V. Ryabtsev<sup>1</sup>✉, D. A. A. Ghareeb<sup>1</sup>, A. A. Sinelnikov<sup>1</sup>, S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>, L. A. Obvintseva<sup>2</sup>, A. V. Shaposhnik<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation<sup>2</sup> Russian State University named after A. N. Kosygin,  
1 Malaya Kaluzhskaya str., Moscow 119071, Russian Federation<sup>3</sup> Voronezh State Agricultural University,  
1 Michurina ul., Voronezh 394087, Russian Federation**Abstract**

Thin film semiconductor sensors based on palladium oxide were produced to analyse the concentration of ozone in the air. The palladium oxide films were obtained by means of thermal oxidation of ~ 20–30 nm metal in air at various temperatures. The oxide films were studied using electron microscopy and reflection high-energy electron diffraction. The optical, electrophysical, and gas sensitivity properties of the films were investigated. The study determined the optimal oxidation annealing temperature that ensures the uniform composition of the films and absence of electrical noise affecting the gas detection process. The article explains that electrical noise in ultrathin films is caused by their fragmentation during oxidation annealing. The study demonstrated the high sensitivity of the obtained films to oxide.

**Keywords:** Palladium oxide, Ultrathin films, Electron microscopy, Reflection high-energy electron diffraction, Phase composition, Electrical noise, Gas sensitivity properties, Ozone

**Acknowledgements:** the study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-03-00901). TEM was conducted at the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University (<http://ckp.vsu.ru>).

**For citation:** Ryabtsev S. V., Ghareeb D. A. A., Sinelnikov A. A., Turishchev S. Yu., Obvintseva L. A., Shaposhnik A. V. Ozone detection by means of semiconductor gas sensors based on palladium (II) oxide. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

**Для цитирования:** Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

**Information about the authors**

*Stanislav V. Ryabtsev*, DSc in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ryabtsev@phys.vsu.ru](mailto:ryabtsev@phys.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>.

*Dina A. A. Ghareeb*, postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; Voronezh, Russian Federation.

*Alexander A. Sinelnikov*, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Department of Materials Science and Nanotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [rnileme@mail.ru](mailto:rnileme@mail.ru).

*Sergey Yu. Turishchev*, DSc in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

*Lyudmila A. Obvintseva*, PhD in Physics and Mathematics, Russian State University named after A. N. Kosygin, Moscow, Russian Federation; e-mail: [obvint@yandex.ru](mailto:obvint@yandex.ru).

*Aleksey V. Shaposhnik*, DSc in Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ash@agrochem.vsau.ru](mailto:ash@agrochem.vsau.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>.

✉ Stanislav V. Ryabtsev, e-mail: [ryabtsev@phys.vsu.ru](mailto:ryabtsev@phys.vsu.ru)

© Ryabtsev S. V., Ghareeb D. A. A., Sinelnikov A. A., Turishchev S. Yu., Obvintseva L. A., Shaposhnik A. V., 2021

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>**Calculation of the nonstoichiometry area of nanocrystalline palladium (II) oxide films**A. M. Samoylov<sup>✉</sup>, D. I. Pelipenko, N. S. Kuralenko<sup>2</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

**Abstract**

Nanocrystalline palladium (II) oxide films were synthesised using thermal oxidation in the oxygen atmosphere of the initial ultradispersed metal palladium layers with a thickness of ~ 35 nanometres that were obtained on SiO<sub>2</sub>/Si (100) substrates using the method of thermal sublimation in high vacuum. Using X-ray analysis, it was established that during thermal oxidation in the oxygen atmosphere within the temperature range  $T = 670\text{--}970$  K the values of the  $a$  and  $c$  parameters of the tetragonal lattice as well as the unit cell volume of nanocrystalline PdO films increased monotonously with the rise of the temperature reaching the maximum values at  $T = 950\text{--}970$  K. It was found that the parameters of the tetragonal lattice and the unit cell volume of nanocrystalline PdO films decreased as the oxidation temperature increased up to  $T > 970$  K. Based on the ratio of the  $c/a$  parameters, it was shown that the main contribution to the deformation phenomena of the tetragonal lattice were mostly due to the increase in the elementary translations along the coordination axes  $OX$  and  $OY$ . Based on an assumption that the ionic component of the chemical bond is essential to the palladium (II) oxide structure, we suggested a method for the calculation of the range of the nonstoichiometry area for nanocrystalline PdO films, using the reported data on the radii of cation Pd<sup>2+</sup> and anion O<sup>2-</sup> taking into account their coordination environment. The results of the calculations showed that nanocrystalline PdO films synthesised with an oxygen pressure of ~ 105 kPa are characterised by the two-sided homogeneity region in relation to the stoichiometric ratio of the components. The homogeneity region of nanocrystalline PdO films is characterised by the retrograde solidus line in the range of the temperatures  $T = 770\text{--}1070$  K.

**Keywords:** Palladium (II) oxide, Nanostructures, Thermal oxidation, Crystal structure, Nonstoichiometry, Point defects, Gas sensors

**Acknowledgements:** the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2020-0036.

**For citation:** Samoylov A. M., Pelipenko D. I., Kuralenko N. S. Calculation of the nonstoichiometry area of nanocrystalline palladium (II) oxide films *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

**Для цитирования:** Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

**Information about the authors**

*Alexander M. Samoylov*, DSc in Chemistry, Associate Professor, Professor at the Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: samoylov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>.

*Dmitry I. Pelipenko*, post-graduate student at the Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: pelipenko.dmitry@yandex.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7698-7249>

*Natalia S. Kuralenko*, student, Faculty of Chemistry, Department of Materials Science and the Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nataliprosto99@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9604-1058>

✉ Alexander M. Samoylov, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru.

© Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С., 2021

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>**New compounds  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): synthesis and properties**T. S. Spiridonova<sup>1</sup>✉, A. A. Savina<sup>1,2</sup>, Yu. M. Kadyrova<sup>1,3</sup>, E. P. Belykh<sup>3</sup>, E. G. Khaikina<sup>1,3</sup><sup>1</sup>*Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 Sakhyanova str., Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russian Federation*<sup>2</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology, 30 Bolshoy Boulevard, bld. 1, Moscow 121205, Russian Federation*<sup>3</sup>*Dorji Banzarov Buryat State University (BSU), 24a Smolin str., Ulan-Ude 670000, Republic of Buryatia, Russian Federation***Abstract**

New compounds  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) were obtained by the ceramic technology. Those are the first representatives of the ternary molybdates and tungstates  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{XO}_4)_8$  family, which contain different from the rare earth elements trivalent metal. The sequence of chemical transformations occurring during the  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$  formation has been established. The primary characterization of the obtained phases was carried out and their ion-conducting properties were studied. The synthesized compounds are shown to melt incongruently, isostructural to the lanthanide-containing analogues (structural type of  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , sp. gr.  $C2/c$ ) and crystallize in the monoclinic crystal system with unit cell parameters  $a = 5.2798(1)$ ,  $b = 12.8976(4)$ ,  $c = 19.2272(5)$  Å,  $\beta = 90.978(2)^\circ$  ( $X = \text{Mo}$ ),  $a = 5.2733(2)$ ,  $b = 12.9032(4)$ ,  $c = 19.2650(6)$  Å,  $\beta = 91.512(3)^\circ$  ( $X = \text{W}$ ).  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  are found to undergo the diffuse first-order phase transitions at 441°C (molybdate) and 527°C (tungstate), after that their conductivity reaches values of  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  S/cm.

**Keywords:** triple molybdates and tungstates, solid-state synthesis, powder X-ray diffraction study, thermal properties, ionic conductivity

**Acknowledgements:** the work was carried out in accordance with the state assignment of the BINM SB RAS and with partial support from the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-03-00533).

**For citation:** Spiridonova T.S., Savina A.A., Kadyrova Yu. M., Belykh E. P., Khaikina E. G. New compounds  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): synthesis and properties. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>

**Для цитирования:** Спиридонова Т. С., Савина А. А., Кадырова Ю. М., Бельх Е. П., Хайкина Е. Г. Новые соединения  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ): синтез и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>

**Information about the authors**

*Tatyana S. Spiridonova*, Leading Engineer, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: spiridonova-25@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>.

*Aleksandra A. Savina*, PhD in Chemistry, Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude and Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation; e-mail: a.savina@skoltech.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7108-8535>.

*Yulia M. Kadyrova*, PhD in Chemistry, Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS) and Senior Lecturer of the Department of General and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Dorji Banzarov Buryat State University (BSU), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0106-8096>.

*Elena P. Belykh*, Master's student, Faculty of Chemistry, Dorji Banzarov Buryat State University (BSU), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: elena.belych1996@yandex.ru

✉ Tatyana S. Spiridonova, e-mail: spiridonova-25@mail.ru

© Spiridonova T.S., Savina A.A., Kadyrova Yu. M., Belykh E. P., Khaikina E. G., 2021

*Elena G. Khaikina*, DSc in Chemistry, Head of Laboratory Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS) and Professor of the Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Dorji Banzarov Buryat State University (BSU), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: egkha@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2482-9297>.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

# Vapour-liquid phase equilibria and thermodynamic properties of solutions of the ethylbenzene and n-alkylbenzenes binary systems

Yu. K. Suntsov✉, N. S. Suntsova

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

## Abstract

The methods of theoretical description of the patterns of changes in thermodynamic properties depending on the composition and structure of solution components are a priority direction in the development of the theory of solutions. This article is devoted to the establishment of relationships between the thermodynamic properties, composition of solutions, and the structure of their components. The study of the thermodynamic properties of binary solutions formed by a common solvent (ethylbenzene) and substances of the homologous series of n-alkylbenzenes contributes to the establishment of the aforementioned relationships. In the production of ethylbenzene and its homologues, solutions based on n-alkylbenzenes are quite common. Alkylbenzenes are widely used in various fields of science and chemical technology as solvents, extractants, and plasticisers.

Using the ebulliometric method, we measured the boiling points of solutions of four binary systems formed by ethylbenzene and n-alkylbenzenes under various pressure values. Compositions of equilibrium vapour phases of the binary systems were calculated using the obtained isotherms of saturated vapour pressure of the solutions. Using the Runge-Kutta method, the composition of the vapour phases of the solutions of the systems was calculated by the numerical integration of the Duhem–Margules equation on a computer. The obtained data on the vapour-liquid equilibrium became the basis for calculating the thermodynamic functions of the systems' solutions. The Gibbs and Helmholtz energy values, the enthalpies of vaporisation and mixing, the internal energy, and entropy of solutions were calculated. The thermodynamic properties of the solutions were calculated using a comparison of the values based on two standards: an ideal solution and an ideal gas.

It was found that the values of the Helmholtz energy linearly depend on the molar mass of the substance (the number of  $-\text{CH}_2-$  groups in a molecule) in the homologous series of n-alkylbenzenes. An increase in the Helmholtz energy values for n-alkylbenzenes in the homologous series is associated with a linear increase in the molar volume of liquid substances and an exponential decrease in the saturated vapour pressure of substances. For binary solutions of constant molar concentrations formed by ethylbenzene and n-alkylbenzenes, the Helmholtz energy linearly depends on the molar mass (number of  $-\text{CH}_2-$  groups in the molecule) of n-alkylbenzene in the homologous series. We obtained an equation that makes it possible to predict the thermodynamic properties of solutions of binary systems with high accuracy. The equation accelerates the process of studying vapour-liquid phase equilibria and thermodynamic properties of solutions of binary systems by 300 times. The determined patterns confirm the hypothesis of the additive contribution of functional groups to the thermodynamic properties of solutions. This hypothesis underlies the statistical theory of group models of solutions. The thermodynamic patterns determined by this study can also be used to solve a wide range of technological issues in the chemical industry.

**Keywords:** Solutions of binary systems, Vapour-liquid phase equilibria, Gibbs and Helmholtz energies, Enthalpies of vaporisation and mixing, Internal energy and entropy of solutions

**For citation:** Suntsov Yu. K., Suntsova N. S. Vapour-liquid phase equilibria and thermodynamic properties of solutions of the ethylbenzene and n-alkylbenzenes binary systems. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

**Для цитирования:** Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол- n-алкилбензолы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

✉ Yuri K. Suntsov, e-mail: [jsyntsov@mail.ru](mailto:jsyntsov@mail.ru)

© Suntsov Yu. K., Suntsova N. S., 2021

## Information about the authors

*Yuri K. Suntsov*, DSc in Chemistry, Professor at the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: jsyntsov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6408-8919>.

*Nina S. Suntsova*, engineer at the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: suntsova.nina@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1421-4830>.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

## Synthesis of bismuth ferrite nanopowder doped with erbium ions

E. V. Tomina<sup>1,2✉</sup>, A. A. Pavlenko<sup>2</sup>, N. A. Kurkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, 8 Timiryazeva ul., Voronezh 394087, Russian Federation

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

### Abstract

The potential for the practical application of bismuth ferrite (BFO) in information storage, microelectronic, and spintronic devices and in medical sensors of various purpose is limited by the presence of a spin cycloid. Its destruction, including destruction due to doping with rare earth elements and the transfer of BFO to a nanoscale state, contributes to the occurrence of ferromagnetism and the manifestation of the magnetoelectric effect. The study was aimed at the synthesis of bismuth ferrite nanopowder doped with erbium ions.

By spray pyrolysis at a temperature of 760 °C, we synthesised BFO samples with a nominal degree of doping with erbium ions from 0.05 to 0.20. The data of X-ray diffraction analysis show that there is a small amount of  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  in the doped samples. The shift of the BFO reflections on diffraction patterns towards larger  $2\theta$  angles is representative of the incorporation of erbium ions into the crystal lattice of  $\text{BiFeO}_3$ . The morphological characteristics of the samples were determined using transmission electron microscopy. According to the data of electron probe X-Ray microanalysis, the real composition of the doped  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  samples is very close to the nominal.

The particles of  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  powders synthesised by spray pyrolysis have a nearly spherical shape, the particle-size distribution is in the range of 5–300 nm, the predominant number of particles have a size in the range of 50–200 nm, and the agglomeration is weak. The decrease in the crystal lattice parameters and the unit cell volume of  $\text{Er}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  and an increase in the degree of doping with erbium ions confirm the incorporation of  $\text{Er}^{3+}$  into the BFO crystal lattice to the bismuth position.

**Keywords:** Nanopowders, Bismuth ferrite, Multiferroics, Doping

**Acknowledgements and financial support:** the research results were partially obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

**For citation:** Tomina E. V., Pavlenko A. A., Kurkin N. A. Synthesis of bismuth ferrite nanopowder doped with erbium ions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

**Для цитирования:** Томина Е. В., Павленко А. А., Куркин Н. А. Синтез нанопорошка феррита висмута, допированного ионами эрбия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

## Information about the authors

*Elena V. Tomina*, DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

*Anna A. Pavlenko*, a 1st year master's student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anna.pavlenko.1999@mail.ru ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4899-609X>

✉ Elena V. Tomina, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Tomina E. V., Pavlenko A. A., Kurkin N. A., 2021

*Nikolay A. Kurkin*, a 2nd year master's student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kurkin.nik@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0468-8207>

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

# Growth and physical properties of $\text{CaSrBaF}_6$ single crystals

S. N. Ushakov<sup>1,2</sup>, M. A. Uslamina<sup>1</sup>, A. A. Pynenkov<sup>1</sup>, V. P. Mishkin<sup>1</sup>, K. N. Nishchev<sup>1</sup>, S. V. Kuznetsov<sup>2</sup>, E. V. Chernova<sup>2</sup>, P. P. Fedorov<sup>2</sup>✉

<sup>1</sup>*Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov str., Moscow 119991, Russian Federation*

### Abstract

Using the Bridgman-Stockbarger method, crystals of triple fluoride  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$  were grown in a composition range similar to that of  $\text{CaSrBaF}_6$ . The crystals were 10–12 mm in diameter and 50–60 mm in length. The  $\text{CaSrBaF}_6$  crystal is a new optical material which is transparent in the mid-IR, visible and UV ranges. The uneven distribution of the components along the length of the crystal did not exceed 10 %. The edge of the absorption band in the IR range was 14.3  $\mu\text{m}$ , and the optical absorption at the wavelength of 200 nm did not exceed 18 % (less than 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ). The refraction indices were 1.4527, 1.4488, and 1.4458 for the wavelengths of 633, 969, and 1539 nm respectively. The crystal melts in the temperature range of 1150–1210 °C. The  $\text{CaSrBaF}_6$  composition is an appropriate matrix for doping with rare-earth ions in order to obtain functional single-crystal and ceramic materials of the visible and IR ranges.

**Keywords:** Calcium fluoride, Strontium fluoride, Barium fluoride, Fluorite, Solid solution, Isomorphism, High entropy alloys

**Acknowledgements:** the study was performed using the equipment provided by the Centre for Collective Use “Materialovedeniye” of Ogarev Mordovia State University.

**For citation:** Ushakov S. N., Uslamina M. A., Pynenkov A. A., Mishkin V. P., Nishchev K. N., Kuznetsov S. V., Chernova E. V., Fedorov P. P. Growth and physical properties of  $\text{CaSrBaF}_6$  single crystals. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 101–107. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

**Для цитирования:** Ушаков С. Н., Усламина М. А., Пыненков А. А., Мишкин В. П., Нищев К. Н., Кузнецов С. В., Чернова Е. В., Федоров П. П. Выращивание и физические свойства монокристаллов  $\text{CaSrBaF}_6$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 101–107. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

### Information about the authors

*Sergey N. Ushakov*, PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Department of Nanotechnologies at the Research Centre for Laser Materials and Technologies, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow; Senior Researcher, Laboratory of Optical Materials Technology, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation; e-mail: ushsereg63@mail.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-6420-6791>.

*Maria A. Uslamina*, PhD in Chemistry, Department of Nanotechnologies at the Research Centre for Laser Materials and Technologies, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow; Senior Researcher, Laboratory of Optical Materials Technology, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation; e-mail: uslaminam@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0219-2643>.

*Aleksandr A. Pynenkov*, Engineer of Scientific and Educational Centre “High-purity Materials and Elements of Fibre Optics and Laser Technology”, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation; e-mail: alekspyn@yandex.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0001-7546-7172>.

✉ Pavel P. Fedorov, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Ushakov S. N., Uslamina M. A., Pynenkov A. A., Mishkin V. P., Nishchev K. N., Kuznetsov S. V., Chernova E. V., Fedorov P. P., 2021

*Vladimir P. Mishkin*, Leading Engineer of the Laboratories of Electron Microscopy and Small-Angle X-ray Diffractometry of the Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation; e-mail: Vladimirm1978@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7514-1906>.

*Konstantin N. Nishchev*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Head of the Department of General Physics, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Republic of Mordovia, Russian Federation; e-mail: nishchev@inbox.ru. ORCID iD: 0000-0001-7905-3700 <https://orcid.org/>.

*Sergey V. Kuznetsov*, PhD in Chemistry, Leading Researcher of the Laboratory of Technology of Nanomaterials for Photonics, Department of Nanotechnologies at the Research Centre for Laser Materials and Technologies, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

*Elena V. Chernova*, Researcher of the Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail e-chernova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>.

*Pavel P. Fedorov*, DSc in Chemistry, Full Professor, Chief Researcher, Department of Nanotechnologies at the Research Centre for Laser Materials and Technologies, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science Moscow, Russian Federation; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

# Synthesis and experimental study of liquid dispersions of magnetic fluorescent polystyrene microspheres

**P. V. Shalaev<sup>1,2,3</sup>✉, E. V. Bondina<sup>2,3</sup>, N. N. Sankova<sup>4,5</sup>, E. V. Parkhomchuk<sup>4,5</sup>, S. A. Dolgushin<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>*N. F. Gamaleya Federal Research Center for Epidemiology & Microbiology, 18 Gamaleya st., Moscow 123098, Russian Federation*

<sup>2</sup>*National Research University of Electronic Technology, Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Aivok LLC, proezd 4922, bld. 4, Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*

<sup>4</sup>*Novosibirsk State University, 1 Pirogova str., Novosibirsk 630090, Russian Federation*

<sup>5</sup>*Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 5 Lavrentiev Ave. (Prospekt Akademika Lavrentieva 5), Novosibirsk 630090, Russian Federation*

## Abstract

Multiplex microsphere-based immunofluorescence assay is a reliable, accurate, and highly sensitive method for the detection of various biomolecules. However, for the moment, the wide application of the method in clinical practice is prevented by the high cost of reagents for analysis - magnetic spectrally encoded microspheres. Therefore, an urgent task is the development of new methods for the synthesis of microspheres with the required properties. The aim of this study was the creation of new magnetic fluorescent microspheres suitable for use in multiplex immunoassay.

Samples of magnetic fluorescent polystyrene microspheres were synthesized by dispersion polymerization and two-stage swelling methods. Experimental studies of geometric parameters, fluorescence, magnetic properties of the synthesized microspheres have been carried out.

The results of the studies have shown that microspheres synthesized by dispersion polymerization are promising for the use in immunofluorescence analysis. The obtained results can be used for the development of new diagnostic multiplex test systems based on spectrally encoded microspheres.

**Keywords:** Immunofluorescence assay, Planar immunoassay, Microspheres, Fluorescence, Dispersion polymerization, Two-stage swelling

✉ Shalaev Pavel V., e-mail: shalaev.pv@gmail.com

© Shalaev P. V., Bondina E. V., Sankova N. N., Parkhomchuk E. V., Dolgushin S. A., 2021

**Acknowledgements:** the research was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 075-03-2020-216 of December 27, 2019). The authors are grateful to PhD in Chemistry V. S. Semeykina (Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences) for help in carrying out the stage of swelling of sample No. 2 and its subsequent polymerization.

**For citation:** Shalaev P. V., Bondina E. V., Sankova N. N., Parkhomchuk E. V., Dolgushin S. A. Synthesis and experimental study of liquid dispersions of magnetic fluorescent polystyrene microspheres. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 108–121. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

**Для цитирования:** Шалаев П. В., Бондина Е. В., Санькова Н. Н., Пархомчук Е. В., Долгушин С. А. Синтез и экспериментальное исследование жидких дисперсий магнитных флуоресцентных полистирольных микросфер. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 108–121. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3312>

### Information about the authors

*Shalaev Pavel V.*, Engineer, National Research Center for Epidemiology and Microbiology named after Honorary Academician N.F. Gamaleya of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow; Postgraduate Student, National Research University of Electronic Technology - MIET, Zelenograd, Moscow; Leading Development Engineer, Aivok LLC, Zelenograd, Moscow, Russian Federation; e-mail: shalaev.pv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0552-9715>.

*Bondina Ekaterina V.*, Master Student, National Research University of Electronic Technology - MIET, Zelenograd, Moscow, Russian Federation; engineer, Aivok LLC, Zelenograd, Moscow, Russian Federation; e-mail: e\_bondina97@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1986-7961>.

*Sankova Natalya N.*, Postgraduate Student, Novosibirsk State University, Novosibirsk; Researcher Associate, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation; e-mail: natali\_9999@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1913-5293>.

*Parkhomchuk Ekaterina V.*, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Novosibirsk State University, Novosibirsk; Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation; e-mail: ekaterina@catalysis.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2200-884X>.

*Dolgushin Sergey A.*, PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher, National Research Center for Epidemiology and Microbiology named after Honorary Academician N.F. Gamaleya of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow; Director, Aivok LLC, Zelenograd, Moscow, Russian Federation; e-mail: dolgushin.sergey@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6965-6409>.

## Original articles

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3313>**Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  as components of 2G HTS wires**A. E. Shchukin<sup>1✉</sup>, A. R. Kaul<sup>1</sup>, A. L. Vasiliev<sup>2, 3</sup>, I. A. Rudnev<sup>4</sup><sup>1</sup>Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation<sup>2</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, 1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation<sup>3</sup>Shubnikov Institute of Crystallography Russian Academy of Sciences 59 Leninsky pr., Moscow 119333, Russian Federation<sup>4</sup>National Research Nuclear University “Moscow Engineering Physics Institute”, 31 Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russian Federation**Abstract**

2G HTS wires are capable of transferring huge amounts of electrical energy without loss. An increase in the current-carrying capacity in these materials is possible due to an increase in the thickness of the superconducting layer; however, there is a problem with the appearance of impurity orientations and other defects with increasing thickness. We have proposed a solution of this problem by increasing the thickness of the superconducting layer by the MOCVD method using interlayers of yttrium oxide.

The aim of this study was the production of thick composite films with yttrium oxide interlayers and high critical current density. In addition, we want to show the effectiveness of the approach of introducing yttrium oxide interlayers for the reduction of the number of parasitic orientations and defects with an increase in HTS film thickness.

The deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films was carried out layer by layer using reel-to-reel MOCVD equipment. A 12 mm wire of the following architecture was used as a substrate: 200 nm  $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)/30\text{--}50$  nm  $\text{LaMnO}_3/5\text{--}7$  nm IBAD-MgO/50 nm  $\text{LaMnO}_3/50$  nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/60$   $\mu\text{m}$  Hastelloy 276. The resulting films were annealed in oxygen for obtaining the orthorhombic YBCO phase.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  composites were obtained. In these composites, obtained using the MOCVD method, the amount of side ( $c_{\parallel}$ ) orientation of the HTS layer was reduced and high values of the critical current density, exceeding 1 MA/cm at a thickness of  $> 2$   $\mu\text{m}$  remained. The efficiency of the approach of introducing yttrium oxide interlayers for the increase in the current characteristics with increasing film thickness was shown. It was found that further thickening of films with interlayers is prevented by the formation of nanopores, reducing the critical current density.

**Keywords:** YBCO, MOCVD, Heterostructures, Buffer layers,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , HTS, Superconductor

**Acknowledgements:** the study was carried out within the framework of the RFMEFI 58214X0005 project with the support of the Ministry of Education and Science within the framework of event 1.4 “Applied research aimed at solving complex scientific and technological problems.”

**For citation:** Shchukin A. E., Kaul A. R., Vasiliev A. L., Rudnev I. A. Synthesis, structure and superconducting properties of laminated thin film composites  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  as the components of 2G HTS wires. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

**Для цитирования:** Шукин А. Е., Кауль А. Р., Васильев А. Л., Руднев И. А. Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонкопленочных слоистых композитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3$  как компонентов ВТСП-лент второго поколения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 122–139. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

**Information about the authors**

Alexander E. Shchukin, PhD student, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: [aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3502-2950>.

✉ Shchukin Alexander E., email: [aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru)  
© Shchukin A. E., Kaul A. R., Vasiliev A. L., Rudnev I. A., 2021

*Andrey R. Kaul*, DSc in Chemistry, Professor, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation; e-mail: arkaul@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>.

*Alexander L. Vasiliev*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Leading Researcher of the Resource Center for Probe and Electron Microscopy of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Head of the Laboratory of Electron Microscopy of Federal Research Center “Crystallography and photonics” of the Shubnikov Institute of Crystallography of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation; e-mail: a.vasiliev56@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7884-4180>.

*Igor A. Rudnev*, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Institute of Laser and Plasma Technologies, National Research Nuclear University “Moscow Engineering Physics Institute”, Moscow, Russian Federation; e-mail: iarudnev@mephi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5438-2548>.