

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 53.044

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

Цилиндрическая модель электрохромного окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами

П. П. Борисков¹✉, С. В. Бурдюх^{1,2}, О. Я. Березина¹

¹Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

²Институт геологии КарНЦ РАН,
ул. Пушкинская 11, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

Аннотация

В работе анализируются эксперименты по кинетике внутреннего электрохромного эффекта в тонких (микронных) пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами. Представлена цилиндрическая модель электрохромного окрашивания, на основе которой оценивается концентрация центров окраски в исходной пленке и при ее дополнительном гидрировании методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации.

Сравнение рассчитанных концентраций центров окраски с равновесной концентрацией протонов ксерогеля указывает, что подвижность протонов, мигрирующих из глубины пленки в прикатодную область и участвующих в электрохимической реакции, не является определяющим фактором кинетики электрохромизма.

Одним из способов увеличения скорости электрохромного окрашивания может стать создание слоистых пленочных структур на основе гидратированного пентаоксида ванадия с повышенной общей электронной проводимостью и, как следствие, с низким фарадеевским сопротивлением электрохромной катодной реакции.

Ключевые слова: электрохромный эффект, гидратированный пентаоксид ванадия, плазменно-иммерсионная ионная имплантация, кинетика ионного тока

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0752-2020-0007).

Для цитирования: Борисков П. П., Бурдюх С. В., Березина О. Я. Цилиндрическая модель электрохромного окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 475–481. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

For citation: Boriskov P. P., Burdyukh S. V., Berezina O. Ya. Cylindrical model of electrochromic colouration of hydrated vanadium pentoxide thin films with point contacts. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 475–481. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

✉ Борисков Петр Петрович, e-mail: boriskov@petsu.ru

© Борисков П. П., Бурдюх С. В., Березина О. Я., 2021

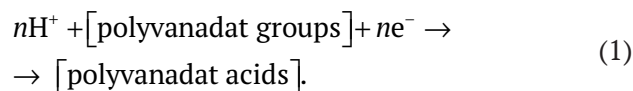


1. Введение

Электрохромизм – это явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания и цвета) под действием электрического поля в результате инжекции/экстракции ионов водорода или щелочных металлов [1]. В подавляющем числе случаев эффект протекает в присутствии внешнего электролита, который выступает в качестве одного из электродов (анода) и инжектора ионов в электрохромный материал. Такой тип электрохромного эффекта нашел применение в электрохромных индикаторах и газовых сенсорах [1–3].

Ранее нами был обнаружен и описан [4, 5] внутренний электрохромный эффект (ВЭХЭ) без контакта с электролитом в тонких пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия (ГПВ) $V_2O_5 \times nH_2O$. При подаче ступенчатого импульса напряжения между двумя точечными электродами, приложенными к поверхности пленки, образуется окрашенное (красное) пятно вокруг катода (см., например, цветной рис. 3 [6]). Обычно окрашенная область сохраняется в течение многих часов, но исчезает за несколько минут после подачи обратного (инверсного) напряжения. ВЭХЭ имеет пороговый характер, то есть ниже определенного уровня напряжения электрохромизм отсутствует. Чем больше напряжение электрохромной ячейки превышает пороговый уровень, тем эффект проявляется сильнее: катодное пятно имеет более насыщенный красный цвет, большую площадь и скорость нарастания. В полностью высушенном образце ГПВ (удаление воды), который соответствует структуре V_2O_5 , ВЭХЭ практически отсутствует [4–6].

ВЭХЭ также отсутствует в водородно-ванадиевых бронзах, где максимальная степень окисления ванадия равна 4. С другой стороны, ряд высших поливанадиевых кислот (степень окисления ванадия 5) имеют в кислотных растворах красный цвет. В связи с этим нами была высказана гипотеза [5], что причиной электрохромизма в ГПВ является миграция протонов в прикатодную область с последующей реакцией образования фрагментов высших поливанадиевых кислот, как центров окраски типа



В качестве поливанадатных групп могут выступать дефекты, включающие ионы-фрагменты, например, гексаванадата $V_6O_{17}^{-4}$, образующие

по реакции (1) молекулы (кластеры) гексаванадиевой кислоты ($H_4V_6O_{17}$).

Рентгеновские исследования ГПВ показывают [7], что материал имеет квазиодномерную слоистую структуру, где спутанные волокна с преимущественной ориентацией вдоль подложки соединены молекулами воды. Сравнение ионной и электронной составляющих проводимости ГПВ указывает, что этот материал обладает смешанным ионно-электронным зарядопереносом [8–10]. Электронная проводимость ГПВ имеет ярко выраженный активационный характер с очень низкой подвижностью [9] и зависит от содержания ионов V^{4+} , которые находятся в составе дефектов и примесей. Ионная составляющая проводимости, в свою очередь, зависит от содержания воды в ГПВ и при снижении её концентрации резко уменьшается [9]. Считается, что механизмом ионной проводимости является миграция протонов через упорядоченно выстроенные молекулы воды с водородными связями. Тем не менее, есть предположения [10], что протоны могут также совершать прыжковую миграцию по ванадий-кислородным (V_2O_5) слоям ГПВ.

В данной работе анализируются наши эксперименты [6, 11] по кинетике ВЭХЭ и проходящего тока в тонкопленочной структуре ГПВ с точечными контактами в условиях дополнительного (однородного и неоднородного) гидрирования ксерогеля методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). На основе цилиндрической модели электрохромного окрашивания пленки оценивается концентрация центров окраски электрохромизма ГПВ.

2. Экспериментальная часть

Синтез пленок ГПВ осуществлялся жидкофазным золь-гель методом [1–3, 5]. В наших экспериментах гель пентаоксида ванадия толщиной $h \sim 1$ мкм наносился на стеклянную подложку. Далее образцы высушивались в течение суток при комнатной температуре, так что их состав с частично удаленной водой по результатам рентгеновского анализа соответствовал фазе $V_2O_5 \times 1.8H_2O$ [6].

Гидрирование (легирование водородом) образцов проводилось в водородной плазме методом ПИИИ [6]. Блок-схема установки ПИИИ (рис. 1) состоит из рабочей камеры, внутри которой помещен столик для образцов, вакуумной системы, генератора плазмы, высоковольтной импульсной системы, системы подачи газа. На один из фланцев рабочей камеры крепится

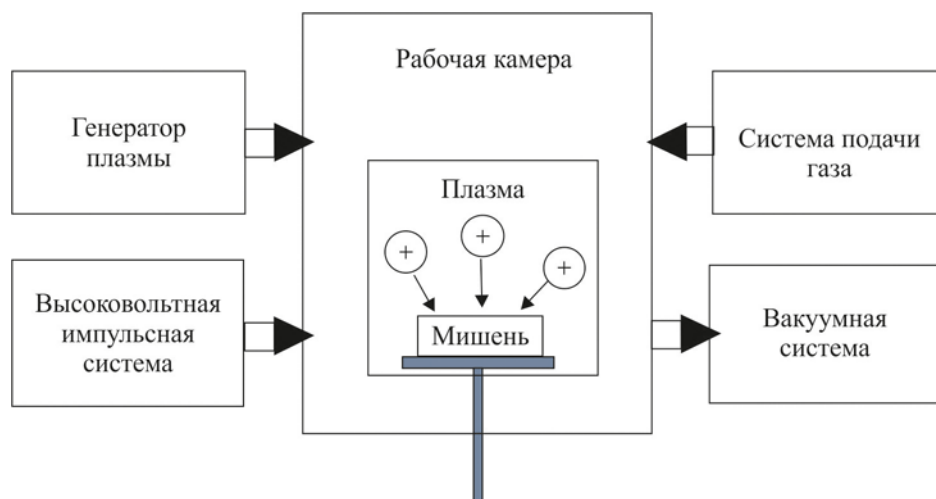


Рис. 1. Блок-схема установки ПИИИ

плазменный источник с накаливаемым катодом, с помощью которого в камере загорается дуговой разряд. Вакуумная система на основе форвакуумного насоса НВР-16Д и турбомолекулярного насоса 01 АБ-1500-004 позволяет откачать камеру до 10^{-4} Па. Импульсы напряжения подаются на рабочий стол через твердотельный коммутатор НВС-10-10. Газ в камеру напускается с помощью системы подачи газа, состоящей из двух регуляторов FC-260.

Импантация ионов из плазмы (с давлением 4 Па) осуществлялась подачей на образец отрицательных высоковольтных импульсов (2 кВ) с частотой 1.7 кГц и длительностью 5 мкс. Амплитуда импульсов тока была 50 мА, а общее время обработки 30 мин. При этом доза имплантации составляла примерно $\sim 3.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При гидрировании часть образца могла закрываться прямоугольной маской, куда протоны не попадали. Область пленки, в которую имплантировался водород, меняла цвет с серо-зеленого на темно-зеленый. Причиной изменения цвета является частичная модификация ГПВ под действием ПИИИ, при которой, как установлено методом ядерного-магнитного резонанса [6], растет концентрация V^{+4} .

Регистрировалась скорость нарастания площади катодного пятна (рис. 2) и кинетика тока (рис. 3) между прижимными точечными контактами с радиусами $r_0 \sim 0.1$ мм и расстоянием $d = 3$ мм при подаче напряжения $U_0 = 30$ В в трех вариантах экспериментов: (I) – исходная пленка ГПВ, (II) – пленка, где катодная область – исходный ГПВ и анодная область – гидрированный ГПВ и (III) – полностью гидрированная пленка. Отметим, что определение площади электро-

хромного окрашивания по времени производилось с помощью снимков цифровой фотокамеры с разверткой 1 с, а ток регистрировался с помощью источника-измерителя Keithley 2400.

В начале процесса электрохромного окрашивания очень быстро (за единицы секунд) образуется красное пятно вокруг катода (см. цветной рис. 3 в [6]) фактически идеально круглой формы радиусом $\sim 0.4\text{--}0.5$ мм. Далее оно медленно увеличивается, достигая конечного размера (~ 2 мм) спустя 5–6 мин после включения напряжения. Скорость окрашивания и насыщенность красного цвета существенно отличаются в трех вариантах эксперимента. Наиболее ярко ВЭХЭ проявляется в неоднородном варианте (II): ско-

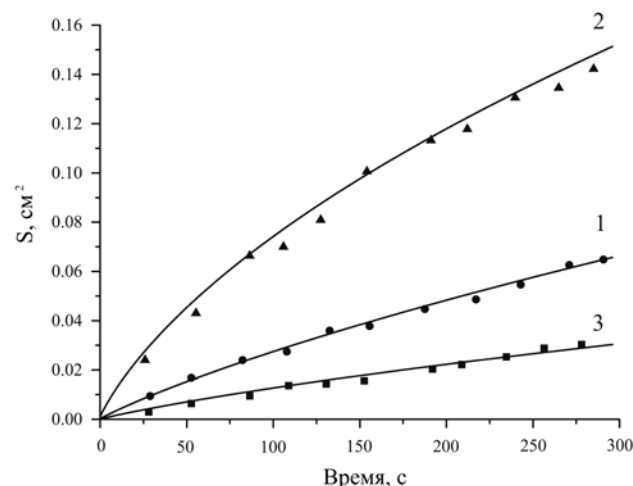


Рис. 2. Временная зависимость нарастания площади электрохромного пятна. 1 – исходная пленка (эксперимент I), 2 – неоднородная пленка (эксперимент II), 3 – полностью гидрированная пленка (эксперимент III)

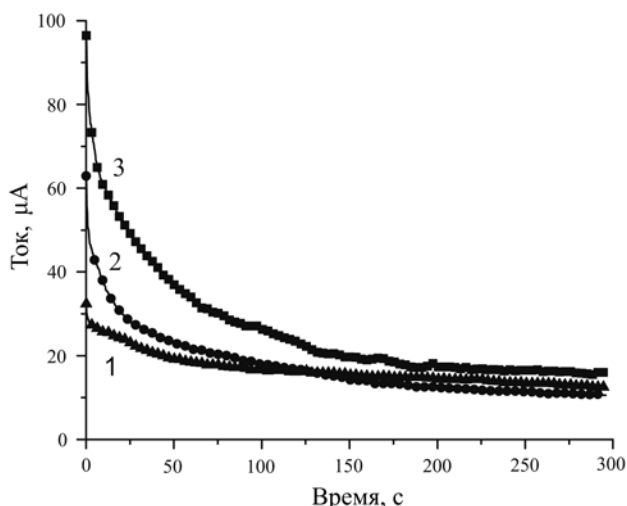


Рис. 3. Кинетика тока, протекающего через пленку ГПВ. 1 – исходная пленка (эксперимент I), 2 – неоднородный образец (эксперимент II), 3 – полностью гидрированная пленка (эксперимент III)

рость роста площади пятна максимальна (рис. 2, кривая 2), цвет пятна ярко-красный, насыщенный. Более слабый эффект проявляется в исходной пленке (рис. 2, кривая 1), а в полностью гидрированной пленке (рис. 2, кривая 3) он еще меньше заметен.

Регистрируемые токи (рис. 3) во всех вариантах экспериментов (I–III) вначале резко (за единицы мкс) возрастали до максимума, после чего спадали по закону, близкому к экспоненциальному, до стационарных значений. Наибольший пик тока достигался в полностью гидрированной пленке (рис. 3, кривая 3), а наименьший – в исходной (рис. 3, кривая 1).

3. Модель электрохромного окрашивания

Общий регистрируемый ток $I(t)$ (рис. 3) в ГПВ, как в материале со смешанной электронно-ионной проводимостью, состоит из чисто электронного тока, протекающего через пленку, который мы считаем постоянным, и из изменяющегося со временем ионного тока $I_p(t)$. Ионный ток вовлекает в зарядоперенос дополнительные электроны внешней цепи, которые участвуют в электрохимической реакции ВЭХЭ (1), зарядении двойного слоя на границе электродов и, возможно, в процессе частичной адсорбции водорода на катоде. Поскольку для точечного контакта с очень малой площадью ($\sim 0.03 \text{ мм}^2$) можно пренебречь последними двумя процессами, то ионный ток определяется исключительно электрохимической реакцией (1). Эта реакция постепенно замедляется, и при больших временах (фактиче-

ски больше 300 с) электрохромное окрашивание (рис. 2) останавливается. Тогда можно считать, что чисто электронная составляющая $I(t)$ должна быть равна стационарному значению тока $I(t \rightarrow \infty) \equiv I_{st}$, когда ионный ток исчезает, то есть $I_p(t) = I(t) - I_{st}$. В свою очередь, в любой момент времени площадь окрашенной области $S(t)$ должна быть пропорциональна заряду протонов $Q(t)$, участвующих в ВЭХЭ реакции, а скорость ее нарастания – ионному току:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \alpha \frac{dQ(t)}{dt} = \alpha I_p(t), \tag{2}$$

где коэффициент пропорциональности α мы назвали параметром эффективности электрохромизма [11].

Электрохромное пятно имеет почти круглую форму с центром на катоде. Это дает основания считать, что под действием поля центры окраски образуются в области, расположенной вокруг катода по форме, близкой к цилиндру (рис. 4). Действительно, расстояния между контактами намного больше толщины пленки ($d = 3 \text{ мм} \gg h = 1 \text{ мкм}$). Как известно, это есть условие цилиндрической геометрии растекания тока от точечных электродов, которое реализуется, например, в экспериментах по зондovому измерению проводимости тонких пленок на диэлектрических подложках [12].

Тогда примем упрощенную модель области электрохромного окрашивания в виде цилиндра вокруг катода с радиусом $R(t)$ и высотой, равной толщине пленки h . Рост наблюдаемого пятна –

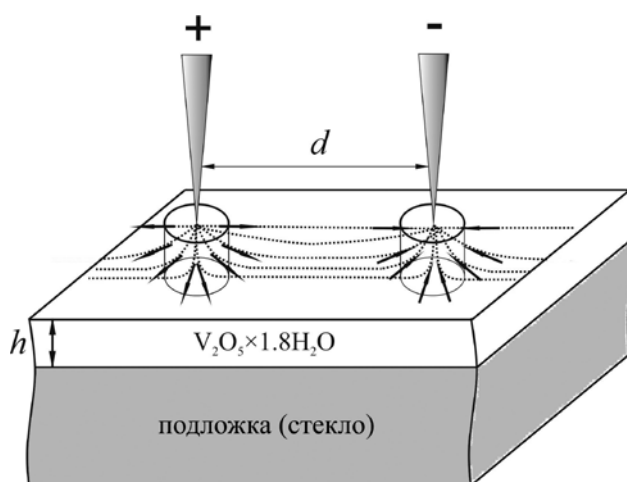


Рис. 4. Схема электрохромной пленки на основе ГПВ на диэлектрической подложке (стекло) с точечными (зондовыми) контактами. Показаны линии тока вокруг электродов, которые соответствуют цилиндрической геометрии

это процесс ВЭХЭ реакции (1) с движущейся границей, которой является боковая поверхность этого цилиндра с площадью $S_L(t) = 2\pi R(t)h$. Считаем, что в любой момент времени концентрация образующихся центров окраски внутри цилиндра равна N_s , а снаружи цилиндра она равна нулю. Тогда ионный ток определяется как

$$I_p(t) = J_p(t) \cdot S_L(t) = qN_s \frac{dR(t)}{dt} \cdot 2\pi R(t)h, \quad (3)$$

где плотность ионного тока $J_p(t)$ определяется как произведение концентрации ионного заряда qN_s (q – элементарный заряд) внутри цилиндра на скорость движения его границы ($dR(t)/dt$).

Можно выразить второе равенство в (3) как:

$$qN_s \frac{dR(t)}{dt} \cdot 2\pi R(t)h = qN_s \frac{dS(t)}{dt} h, \quad (4)$$

что дает прямую связь между ионным током и скоростью роста площади электрохромного пятна (площади верхнего основания цилиндра) $S(t) = \pi R^2(t)$:

$$I_p(t) = I(t) - I_{st} = qN_s h \frac{dS(t)}{dt}. \quad (5)$$

Сравнивая (2) и (5), получаем, что параметр эффективности электрохромизма обратно пропорционален концентрации образующихся центров окраски N_s :

$$\alpha = \frac{1}{qN_s h}. \quad (6)$$

Таким образом, определив скорости роста площади пятна из кривых рис. 2, а соответствующие ионные токи из экспериментов рис. 3, можно найти параметры эффективности электрохромизма и концентрации образующихся центров окраски из соотношений (5) и (6). В табл. 1 даны результаты расчетов, где также приводится сравнение N_s с оценочными значениями равновесной концентрации протонов ГПВ (N_0) для всех вариантов экспериментов (I–III).

Для исходной пленки (эксперимент I) значение N_0 мы рассчитали, исходя из химической формулы ГПВ ($V_2O_5 \times 1.8H_2O$), полученной по результатам рентгеновского анализа [5]. Поскольку

объем его тетрагональной элементарной ячейки $V_e = a \times b \times c = 1.118 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ($a = 11.5 \text{ \AA}$, $b = 3.6 \text{ \AA}$, $c = 27 \text{ \AA}$), а число атомов водорода равно 18 [10], то N_0 будет приблизительно равно $1.6 \cdot 10^{22}$ на 1 кубический сантиметр. Для полностью гидрированной пленки (эксперимент III) с дозой имплантации $3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ согласно данным термогравиметрического анализа [6] это значение уменьшается в ~ 2.6 раза, что, по-видимому, связано с частичным испарением межслоевой воды при нагреве пленки (примерно до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]) в процессе гидрирования.

Образец в эксперименте II характеризуется неоднородностью: катодная область – исходная пленка ГПВ, анодная область – гидрированная пленка ГПВ. Обе части пленки, как оценено выше, имеют разную концентрацию протонов, и в окрестности их границы неизбежно должен существовать диффузионный поток, выравнивающий эти концентрации. По нашему мнению, это перераспределение водорода обязательно имеет место, если учитывать время между обработкой ПИИИ и проведением эксперимента II (десятки минут), а также нагрев пленки, подвергнутой ПИИИ, захватывающий и катодную (необработанную) область. Тогда в качестве равновесной концентрации протонов в эксперименте II мы приняли среднее из оцененных выше концентраций для вариантов I и III.

Как видно из табл. 1, полученные значения концентрации образующихся центров окраски N_s во всех экспериментах более чем на порядок меньше равновесной концентрации протонов ГПВ N_0 . Таким образом, для осуществления ВЭХЭ реакции (1) протонов хватает в избытке даже внутри цилиндрической области электрохромного окрашивания. Тогда можно полагать, что подвижность протонов, с которой они мигрируют в прикатодную область из глубины пленки, не является существенной для кинетики электрохромизма. Определяющим фактором, от которого зависит скорость ВЭХЭ, должно являться фарадеевское контактное сопротивление электронов [13], участвующих в электрохимической реакции.

Так, для исходной и неоднородно гидрированной пленок (эксперименты I и II) концент-

Таблица 1. Параметры эффективности электрохромизма и концентрации центров окраски и протонов ГПВ

Параметры	Эксперимент I	Эксперимент II	Эксперимент III
α , cm^2/C	130	320	610
N_s , cm^{-3}	$3 \cdot 10^{20}$	$7.4 \cdot 10^{20}$	$1.4 \cdot 10^{20}$
N_0 , cm^{-3}	$1.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{22}$	$6.2 \cdot 10^{21}$

рация потенциальных центров окраски должна быть одинакова, поскольку катодная область в эксперименте II закрыта от воздействия ПИИИ и идентична исходной пленке. Но, как мы видим (табл. 1), в варианте II наблюдается существенно большая (почти в 2.5 раза) скорость и концентрация образующихся центров окрашивания. Как указывалось в работе [11], причиной повышения эффективности электрохромизма при неоднородном гидрировании является снижение электронного сопротивления анодной области пленки, подвергнутой ПИИИ, и соответственно, рост фарадеевской проводимости ВЭХЭ реакции.

С другой стороны, в полностью обработанной ПИИИ пленке (эксперимент III) наблюдается очень слабый ВЭХЭ с малой концентрацией образующихся центров окраски (табл.1). По нашему мнению, это связано с плазменно-ионной модификацией материала, когда воздействие потока протонов на пленку частично восстанавливает в ГПВ V^{+5} до V^{+4} . Это приводит к росту электронной (прыжковой) проводимости ГПВ (увеличение концентрации V^{+4}) и увеличению общего тока (см. рис. 3, кривая 3), но одновременно уменьшается концентрация поливанадатных центров окраски, в которых ванадий должен быть пятивалентным [5].

4. Выводы

По результатам проведенного анализа ВЭХЭ в ГПВ можно сделать следующие выводы:

1. Тонкопленочная электрохимическая ячейка с точечными (зондовыми) контактами может быть представлена простой цилиндрической моделью растекания ионного тока. На основе этой модели в случае визуализации электрохимической реакции, как это имеет место при электрохромизме в ГПВ, можно оценить скорость реакции, а по кинетике тока – концентрацию образующихся реагентов (центров окраски). Концентрация центров окраски в пленке ксерогеля ГПВ в целом соответствует сильно разупорядоченной структуре материала с большим количеством дефектов, в качестве которых могут выступать фрагменты поливанадатных групп (со степенью окисления ванадия +5).

2. Определяющим фактором кинетики электрохромизма в ГПВ является не подвижность и концентрация протонов, мигрирующих из глубины пленки в прикатодную область, а скорость самой ВЭХЭ реакции, которая зависит от фарадеевского контактного сопротивления. Поэтому дополнительное гидрирование ГПВ само по

себе не может дать усиление электрохромизма, даже если снизить роль негативных факторов ПИИИ: сильный нагрев пленок с частичным испарением воды и восстановлением V^{+5} до V^{+4} . По нашему мнению, одним из способов увеличения скорости ВЭХЭ в ГПВ для прикладных приложений может быть создание электрохромных ячеек с повышенной электронной проводимостью, например, в виде структур с чередованием слоев исходного ГПВ и подвергнутых ПИИИ, а также иных гидрированных материалов с подвижными протонами и высокой электронной проводимостью.

Заявленный вклад авторов

Борисков П. П. – концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Бурдюк С. В. – концепция исследования и проведение эксперимента, Березина О. Я. – научное руководство, синтез образцов, редактирование текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge University Press; 2007. 512 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511550959>
2. Chernova N. A., Roppolo M., Dillon A. C., Whittingham M. S. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(17) 2526–2552. <https://doi.org/10.1039/B819629J>
3. Schneider K., Lubecka M., Czapla A. V_2O_5 thin films for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;236: 970–977. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059>
4. Яковлева Д. С., Малиненко В. П., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте. *Письма в журнал технической физики*. 2007;33: 75–80. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20326405>
5. Yakovleva D. S., Pergament A. L., Berezina O. Ya., Boriskov P. P., Kirienko D. A., Pikulev V. B. Internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016;44: 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.003>

6. Burdyukh S. V., Berezina O. Ya., Pergament A. L., Lugovskaya L. A., Kolyagin Yu. G. Effect of hydrogenation on the optical properties and internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films. *Thin Solid Films*. 2018; 656: 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.026>

7. Livage J. Vanadium pentoxide gels. *Chemistry of Materials*. 1991;3(4): 578–593. <https://doi.org/10.1021/cm00016a006>

8. Bullo J., Gourier D., Gallais O., et al. Thin layers deposited from V_2O_5 gels. I. A conductivity study. *J. Non-Cryst. Solids*. 1984;68(1): 123–134.

9. Barboux P., Baffier N., Morineau R., Livage J. Diffusion protonique dans les xerogels de pentoxyde de vanadium. *Solid State Ionics*. 1983;9-10: 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90133-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90133-9)

10. Sanchez C., Bobonneau F., Morineau R., Livage J. Semiconducting properties of V_2O_5 gels. *Philosophical Magazine B*. 1983;47(3): 279–290. <https://doi.org/10.1080/13642812.1983.9728310>

11. Бурдюх С. В., Березина О. Я., Борисков П. П., Пергамент А. Л., Яковлева Д. С. Кинетика окрашивания при внутреннем электрохромном эффекте пленок гидратированного пентаоксида ванадия. *Письма в журнал технической физики*. 2018;44:

49–56. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.17.46570.17412>

12. Мейзда Ф. *Электронные измерительные приборы и методы измерений*. М.: Мир; 1990. 535 с.

13. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Toronto: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. 833 p.

Информация об авторах

Борисков Петр Петрович, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: boriskov@petsu.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2904-9612>.

Березина Ольга Яковлевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: berezina@petsu.ru, ORCID, iD: <https://orcid.org/0000-0003-4055-5759>.

Бурдюх Сергей Васильевич, к. ф.-м. н., н. с., Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: burduch@gmail.com. ORCID, iD: <https://orcid.org/0000-0002-1954-7300>.

Поступила в редакцию 01.05.2021; одобрена после рецензирования 03.06.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.