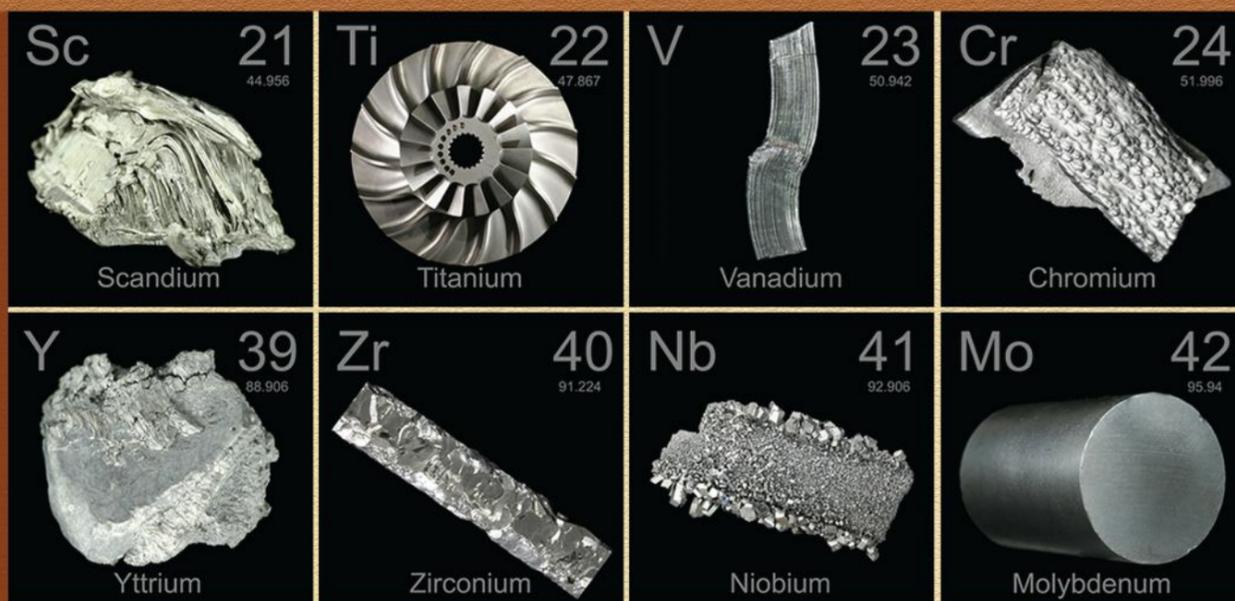


# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

## CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 20, № 4  
2018 г.

*Посвящается 100-летию  
Воронежского государственного университета  
и 85-летию химического факультета*



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

# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору  
за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия:  
Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-28318 от 15 июня 2007 г.

Основан доктором физ.-мат. наук, доктором хим. наук, проф. **А. М. Ховивым** (ВГУ) в январе 1999 г.  
при поддержке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Выпускается 4 раза в год

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 химическим наукам и физике (специальности: 02.00.01 Неорганическая химия; 02.00.04 Физическая химия, 02.00.05 Электрохимия; 02.00.21 Химия твердого тела; 01.04.07 Физика конденсированного состояния)

*Главный редактор*

**В. Н. Семенов**, д-р хим. наук, проф.  
ВГУ, г. Воронеж

*Заместители главного редактора*

**В. А. Кецко**, д-р хим. наук  
ИОНХ РАН, г. Москва

**Э. П. Домашевская**, д-р физ.-мат. наук, проф.  
ВГУ, г. Воронеж

*Редакционная коллегия*

**Н. Н. Афонин**, д-р хим. наук, проф. (ВГПУ, г. Воронеж); **А. В. Введенский**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **Е. Г. Гончаров**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **В. В. Гусаров**, д-р хим. наук, член-корр. РАН, проф. (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург); **В. Е. Гутерман**, д-р хим. наук, проф. (Южный Федеральный университет, г. Ростов); **Б. М. Даринский**, д-р физ.-мат. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **И. Д. Зарцын**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **В. П. Зломанов**, д-р хим. наук, проф. (МГУ, г. Москва); **В. М. Иевлев**, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, проф. (МГУ, г. Москва, ВГУ, г. Воронеж); **А. Д. Изотов**, д-р хим. наук, член-корр. РАН, проф. (ИОНХ РАН, г. Москва); **А. Н. Латышев**, д-р физ.-мат. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **А. И. Маршаков**, д-р хим. наук, проф. (ИФХЭ РАН, г. Москва); **И. Я. Миттова**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **Г. Ф. Новиков**, д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПХФ РАН, г. Черногловка); **С. Н. Салтыков**, д-р хим. наук (ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк); **В. Ф. Селеменов**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **В. А. Терехов**, д-р физ.-мат. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **Е. А. Тутов**, д-р хим. наук, проф. (ВГАСУ, г. Воронеж); **П. П. Федоров**, д-р хим. наук, проф. (Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва); **В. А. Хоник**, д-р физ.-мат. наук, проф. (ВГПУ, г. Воронеж); **В. А. Шапошник**, д-р хим. наук, проф. (ВГУ, г. Воронеж); **А. Б. Ярославцев**, д-р хим. наук, член-корр. РАН, проф. (ИОНХ РАН, г. Москва)

*Международные члены редакционной коллегии*

**М. Бабанлы**, д-р хим. наук, член-корр. НАНА, проф. (Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан); **Т. Беллеце**, д-р наук (Политехнический университет, Анкона, Италия); **П. М. Волович**, проф. (Научно-исследовательский институт химии, Париж, Франция); **В. Б. Горфинкель**, д-р наук (университет Стоуни-Брук, Стоуни-Брук, США); **Р. М. Мане**, д-р наук (университет Шиваджи, Колхатур, Индия); **Нгуен Ань Тьен**, канд. хим. наук, доцент (Хошиминский педагогический университет, Хошимин, Вьетнам); **В. В. Паньков**, д-р хим. наук, проф. (БГУ, Минск, Беларусь); **Ф. Шольц**, д-р наук, проф. (Институт биохимии университета Грейфсвальд, Германия); **М. Виккледер**, д-р наук, проф. (Кёльнский университет, Кёльн, Германия)

*Ответственный секретарь*

**В. А. Логачева**, канд. хим. наук ВГУ, Воронеж

*Веб-дизайн*

**А. Н. Кураков** ВГУ, Воронеж

*Почтовый адрес:*

Воронежский государственный университет, химический факультет, ком. 351, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
Редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»

тел.: +7 (473) 2208445

e-mail: kcmf@main.vsu.ru

ISSN 1606-867X

© Воронежский государственный университет, 2018

# CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

## KONDENSIROVANNYE SREDY I MEZHFAZNYE GRANITSY

Founders:

Voronezh State University  
Belgorod National Research University

The journal is registered at the Federal Service for Supervision of Communications,  
Information Technology and Mass Media (Roskomnadzor).

Registration certificate number is ПИ № ФС77-28318 from 15.06.2007

**CONDENSED MATTER AND INTERPHASES** was founded by Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Prof. **A. M. Khoviv** (Voronezh State University) under the support of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS in January 1999

Published quarterly

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

*Editor-in-chief*

**V. N. Semenov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Voronezh State University, Voronezh, Russia

*Assistant chief editors*

**V. A. Ketsko**, Dr. Sci. (Chem.), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences  
Moscow, Russia

**E. P. Domashevskaya**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Voronezh State University, Voronezh, Russia

*Editorial board*

**N. N. Afonin**, Dr. Sci. (Chem.), (Voronezh State Pedagogical University, Voronezh), **A. V. Vvedenskii**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **E. G. Goncharov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **V. V. Gusarov**, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Ioffe Institute, St Petersburg); **V. E. Guterman**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Southern Federal University, Rostov-on-Don); **B. M. Darinskii**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **E. P. Domashevskaya**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **I. D. Zartsyn**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **V. P. Zlomanov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Moscow State University, Moscow), **V. M. Ievlev**, Academician, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Moscow State University, Moscow, Voronezh State University, Voronezh), **A. D. Izotov**, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow), **A. N. Latyshev**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **A. I. Marshakov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (IPCE RAS, Moscow); **I. Ya. Mittova**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **G. F. Novikov**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Institute of Problems of Chemical Physics Sciences, RAS, Chernogolovka), **S. N. Saltykov**, Dr. Sci. (Chem.), Associate Prof., (NLMK, Lipetsk), **V. F. Selemenev**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **V. A. Terekhov**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh), **E. A. Tutov**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Prof., (Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh), **P. P. Fedorov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow); **V. A. Khonik**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Voronezh State Pedagogical University, Voronezh), **V. A. Shaposhnik**, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Voronezh State University, Voronezh); **A. B. Yaroslavtsev**, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Prof. (Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow)

*International members of editorial board*

**M. B. Babanly**, Dr. Sc.(Chem.), Prof. (Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry NASA, Baku, Azerbaijan); **T. Bellezze**, Dr. Sci. (Universita Politecnica delle Marche via Breccie Bianche, Ancona, Italy); **P. M. Volovitch**, Prof. (École nationale supérieure de chimie de Paris, France); **V. B. Gorfinkel**, Dr. Sci., Associate Prof., (Stony Brook University, Stony Brook, USA), **R. M. Mane**, Dr. Sci. (Shivaji University, Kolhapur, India); **Nguyen Anh Tien**, PhD (Ho Chi Minh City University of Pedagogy, Ho Chi Minh City, Vietnam); **V. V. Pan'kov**, Dr. Sc., Prof. (Belarusian State University, Minsk, Byelarus); **F. Scholz**, Dr. Sc., Prof. (Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Greifswald, Germany), **M. S. Wickleder**, Dr. Sc., Prof. (Universität zu Köln, Köln, Germany)

*Responsible secretary*

**V. A. Logacheva**, Cand. Sci. (Chem.)  
Voronezh State University, Voronezh, Russia

*Webmaster*

**A. N. Kurakov**  
Voronezh State University, Voronezh, Russia

*Editorial office*

Postal address: Voronezh State University, Department of Chemical, 1 Universitetskaya pl., r. 351, 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: kcmf@main.vsu.ru  
telephone: +7 (473) 2208445

СОДЕРЖАНИЕ

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ  $p$ - И  $d$ -ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СОЗДАНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs И InP. ОБЗОР**

*Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Томина Е. В., Сладкопевцев Б. В., Паршина А. С., Балашева Д. С. ....* 506

**МУЛЛИТ И ЕГО ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ. ОБЗОР**

*Яроцкая Е. Г., Федоров П. П. ....* 537

**ЛОКАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-СПЛАВОВ**

*Бедова Е. В., Гречкина М. В., Козадеров О. А. ....* 545

**ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОММУТАЦИОННЫХ СЛОЁВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВЕТВЯХ  $p$ -ТИПА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРНЫХ БАТАРЕЙ**

*Белоголов Е. К., Дыбов В. А., Костюченко А. В., Куцев С. Б., Сериков Д. В., Солдатенко С. А., Федорова Е. Н., Погорелова М. А., Росляков А. О. ....* 553

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ L, $\alpha$ -АЛАНИНА НА СПОНТАННУЮ ЭВОЛЮЦИЮ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ**

*Голицына О. М., Дрождин С. Н., Лесникова В. О. ....* 564

**СИНТЕЗ СУБМИКРОЧАСТИЦ SrO и BaO МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ**

*Гориков А. И., Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р. ....* 574

**СИСТЕМАТИКА РЕШЕТОК СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ ДЛЯ ОЦК И ГЦК кристаллов**

*Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С. ....* 581

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЛАГОПЕРЕНОС С ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА ПО ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Егочина В. И., Копосов Г. Д., Тягунин А. В. ....* 587

**АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КВАЗИ-БРИЗЕРОВ В МОНОАТОМНЫХ ГЦК МЕТАЛЛАХ Au, Cu, Ni, Pd И Pt**

*Ерёмин А. М., Захаров П. В., Старостенков М. Д., Вдовин А. С. ....* 596

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ  $FeGa_2Se_4$ - $FeIn_2Se_4$  И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $FeGaInSe_4$**

*Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Амирасланов И. Р., Бабанлы М. Б. ....* 604

**ДИНАМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ФАЗ  
ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl**

*Машикина Е. С., Барков К. А.* ..... 611

**АНАЛИЗ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ «ОГРАНИЧЕННОМ» ПОСТУПЛЕНИИ  
КОМПОНЕНТА С МЕНЬШЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ**

*Молохина Л. А., Филин С. А.* ..... 618

**АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
НИТРИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ  
С ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ**

*Орлов П. В., Кортаев Д. Н., Несов С. Н., Корусенко П. М., Поворознюк С. Н.* ..... 630

**РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФОРА В МОНОАРСЕНИДЕ ОЛОВА**

*Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В.* ..... 644

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИКИ *bnss-tss*  
В СИСТЕМЕ Cu–Fe–Ni–S**

*Синёва С. И., Косяков В. И., Синякова Е. Ф., Новожилова О. С.* ..... 650

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Н-АЛКИЛКЕТОНОВ  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ**

*Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Шумилин Е. В.* ..... 659

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

**ЭНТРОПИЙНАЯ АГРЕГАЦИЯ УНТ В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ  
НА ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОДЛОЖКЕ**

*Долгих И. И., Битюцкая Л. А.* ..... 664

**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ** ..... 669

CONTENTS

**NONLINEAR EFFECTS OF OXIDES OF *p*- AND *d*-ELEMENTS' COACTIONS  
IN FORMATION OF THIN FILMS ON THE GaAs AND InP SURFACES.  
OVERVIEW**

*Kostryukov V. F., Mittova I. Ya., Tomina E. V., Sladkopevtsev B. V., Parshina A. S., Balasheva D. S.* ..... 506

**MULLITE AND ITS ISOMORPHIC SUBSTITUTION. OVERVIEW**

*Yarotskaya E. G., Fedorov P. P.* ..... 537

**LOCAL PARAMETERS OF THE SURFACE ROUGHNESS  
OF ELECTROCHEMICALLY DEALLOYED Ag-Pd ALLOYS**

*Bedova E. V., Grechkina M. V., Kozaderov O. A.* ..... 545

**INCREASE IN THE ADHESIVE PROPERTIES OF COMMUTATION LAYERS  
ON SEMICONDUCTOR *p*-TYPE BRANCHES OF THERMOELECTRIC  
GENERATOR BATTERIES**

*Belonogov E. K., Dybov V. A., Kostyuchenko A. V., Kushev S. B., Serikov D. V., Soldatenko S. A.,  
Fedorova E. N., Pogorelova M. A., Roslyakov A. O.* ..... 553

**EFFECT OF L, $\alpha$ -ALANINE IMPURITY ON THE SPONTANEOUS EVOLUTION  
OF THE DOMAIN STRUCTURE OF TRIGLICINE SULPHATE NEAR  
THE CURIE POINT**

*Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Lesnikova V. O.* ..... 564

**SYNTHESIS OF SrO AND BaO SUBMICROPARTICLES BY THE METHOD  
OF THERMAL DECOMPOSITION OF AEROSOLS**

*Gorshkov A. I., Gribanov E. N., Oskotskaya E. R.* ..... 574

**SYSTEMATICS OF COINCIDENCE SITE LATTICES FOR BCC  
AND FCC CRYSTALS**

*Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S.* ..... 581

**INFLUENCE OF PHYSICAL CONDITIONS ON WATER TRANSITION FROM  
ICE SURFACE BY THE DISPERSION MEDIUM AT LOW TEMPERATURES**

*Egochina V. I., Kopusov G. D., Tyagunin A. V.* ..... 587

**ANALYSIS OF STATISTICAL CHARACTERISTICS OF QUASI-BREATHING  
IN MONOATOMIC FCC METALS Au, Cu, Ni, Pd AND Pt**

*Eremin A. M., Zakharov P. V., Starostenkov M. D., Vdovin A. S.* ..... 596

**THE PHASE DIAGRAM OF THE FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> SYSTEM  
AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF FeGaInSe<sub>4</sub>**

*Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Amiraslanov I. R., M. B. Babanly* ..... 604

## CONTENTS

<b>DYNAMICAL NANOSRUCTURING OF NaCl PREMELTING PHASES</b> <i>Mashkina E. S., Barkov K. A.</i> .....	611
<b>FEATURES OF CALCULATION OF PARAMETERS OF DIFFUSION IN TWO-COMPONENT MULTIPHASE SYSTEMS AT “LIMITED” INTAKE OF THE COMPONENT WITH A SMALLER TEMPERATURE OF MELTING</b> <i>Molokhina L. A., Filin S. A.</i> .....	618
<b>ANALYSIS OF MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF COATINGS BASED ON TITANIUM NITRIDE FORMED BY CONDENSATION METHOD WITH ION BOMBARDING</b> <i>Orlov P. V., Korotaev D. N., Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N.</i> .....	630
<b>SOLUBILITY OF PHOSPHORUS IN TIN MONOARSENIDE</b> <i>Semenova G. V., Sushkova T. P., Zinchenko E. N., Yakunin S. V.</i> .....	644
<b>CRYSTALLIZATION OF THE QUASIBINARY <i>bnss-tss</i> EUTECTIC IN THE Cu–Fe–Ni–S SYSTEM</b> <i>Sinyova S. I., Kosyakov V. I., Sinyakova E. F., Novoghilova O. S.</i> .....	650
<b>DEPENDENCE OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF N-ALKYLKETONES ON THE FLASH POINT</b> <i>Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N., Shumilin E. V.</i> .....	659
<b>SHORT REPORTS</b>	
<b>ENTROPY DRIVEN AGGREGATION OF CNT IN A DRYING DROP ON HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC SUBSTRATE</b> <i>Dolgih I. I., Bitutskaya L. A.</i> .....	664
<b>RULES FOR AUTHORS</b> .....	669

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СОЗДАНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs И InP ОБЗОР

© 2018 В. Ф. Кострюков, И. Я. Миттова, Е. В. Томина, Б. В. Сладкопеев,  
А. С. Паршина, Д. С. Балашева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: vc@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018

**Аннотация.** Рассмотрен процесс термоокисления арсенида галлия и фосфида индия под воздействием бинарных оксидных композиций (хемостимулятор+хемостимулятор и хемостимулятор+инертный компонент). Установлены и интерпретированы нелинейные эффекты зависимости толщины оксидной пленки на поверхности GaAs и InP от состава композиции оксидов-хемостимуляторов. Доказана возможность получения аддитивной во всем интервале составов зависимости толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава при использовании композиций оксид-хемостимулятор+инертный компонент. Установлена пространственная локализация связывающих взаимодействий между оксидами-хемостимуляторами, которые приводят к наблюдаемым нелинейным эффектам. Синтезированные таким способом тонкие пленки на поверхности GaAs и InP обладают улучшенными электрофизическими свойствами и проявляют газочувствительный отклик в атмосфере газов-восстановителей.

**Ключевые слова:** арсенид галлия, фосфид индия, термоокисление, хемостимулятор, наноразмерные плёнки, нелинейные эффекты, гетероструктуры, газочувствительность.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/625>

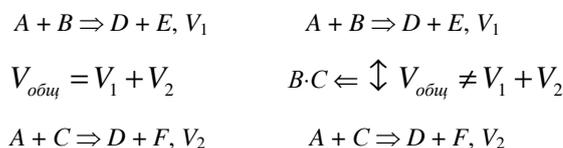
### ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные работы [1–9] показали эффективность применения индивидуальных оксидов *p*- и *d*-элементов как хемостимуляторов процессов термоокисления GaAs и InP, независимо от способа их введения в окислительную среду. Установленные при этом закономерности обобщены в работах [10, 11].

Принципиально иным подходом является случай термоокисления полупроводника при одновременном воздействии двух хемостимуляторов (композиция оксидов переменного состава). Если в системе одновременно присутствуют два соединения-хемостимулятора, то реакции с их участием могут осуществляться двумя различными способами: 1) параллельно и независимо; 2) оказывая взаимное влияние друг на друга (рис. 1).

В случае (*a*) взаимодействие между соединениями-хемостимуляторами отсутствует, и процессы, протекающие в единой системе, являются независимыми. Общая скорость процесса накопления це-

левого продукта будет определяться суммой скоростей двух отдельных процессов, то есть процессы параллельны. В варианте (*b*) наблюдается дополнительное взаимовлияние реагентов, приводящее к тому, что общая скорость процесса не будет равняться сумме скоростей двух отдельных процессов,



*a*

*b*

*A* – полупроводниковая подложка, *B* и *C* – соединения-хемостимуляторы, *D*, *E*, *F* – продукты взаимодействия полупроводника с хемостимуляторами

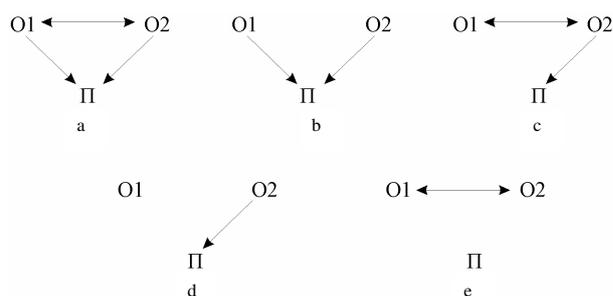
**Рис. 1.** Схема возможных вариантов воздействия двух соединений-хемостимуляторов в единой композиции на процесс термоокисления полупроводника  
[Fig. 1. Scheme of possible variants of the effect of two compounds-chemostimulators in a single composition on the process of semiconductor thermal oxidation]

а будет либо больше, либо меньше ее в зависимости от характера взаимодействия хемостимуляторов. Тогда эти реакции уже не будут независимыми и параллельными. В первом случае (*a*) должна реализовываться аддитивная зависимость толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от состава композиции, обусловленная действием каждого хемостимуляторов с учетом его содержания в композиции. Во втором случае (*b*) зависимость толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от состава композиции уже не будет аддитивной, а будут наблюдаться отклонения от аддитивности либо в положительную, либо в отрицательную сторону в зависимости от характера связывающей стадии.

При воздействии композиций оксидов-хемостимуляторов на процесс термооксидирования полупроводников возможны следующие варианты их взаимного влияния друг на друга и на полупроводниковую подложку (рис. 2).

Стрелки на рис. 2 символизируют влияние оксида, входящего в состав композиции, на полупроводниковую подложку или взаимодействие между хемостимуляторами, которое в самом общем случае может иметь место как непосредственно в твердой фазе, так и в газовой и на поверхности полупроводника. В случае (*a*) имеем систему с двумя оксидами, каждый из которых не только индивидуально оказывает хемостимулирующее воздействие на процесс термооксидирования полупроводника, но и влияет на другой оксид, входящий в состав композиции. В варианте (*b*) два не взаимодействующих между собой оксида по отдельности оказывают влияние на процесс термооксидирования полупроводника. Ситуация (*c*) предполагает два оксида, вступающих в химическую реакцию, но только один из них оказывает хемостимулирующее действие на рост оксидной пленки. Случай (*e*) отвечает двум взаимодействующим оксидам, ни один из которых не способен взаимодействовать с подложкой. Вариант (*d*) означает наличие двух оксидов, инертных друг к другу, один из которых является хемостимулятором, а второй нет.

Для (*a*) и (*c*) возможны нелинейные эффекты зависимости толщины оксидного слоя на поверхности полупроводника от состава композиции. В случаях (*b*) и (*d*) можно ожидать аддитивной зависимости толщины от состава композиции активаторов. Вариант (*e*) не представляет практического интереса, поскольку отсутствует само явление хемостимулирования.



**Рис. 2.** Варианты взаимоотношений между компонентами композиции хемостимуляторов и полупроводниковой подложкой (O1 и O2 – оксиды-хемостимуляторы, П – полупроводниковая подложка)

[Fig. 2. Options for the relationship between the components of the composition of chemostimulators and the semiconductor (O1 and O2 – oxide-chemostimulators, P – semiconductor)]

### ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОКСИДОВ *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЕДИНОЙ КОМПОЗИЦИИ

В работах [12–18] рассмотрено хемостимулирующее действие композиций оксидов *p*-элементов ( $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ , PbO) на процесс термооксидирования GaAs. Хемостимуляторы вводили в систему через газовую фазу испарением из контейнера, крышкой которого служила пластина GaAs. Такой вариант относится к способу 1 введения хемостимулятора в систему согласно классификации, приведенной в [11].

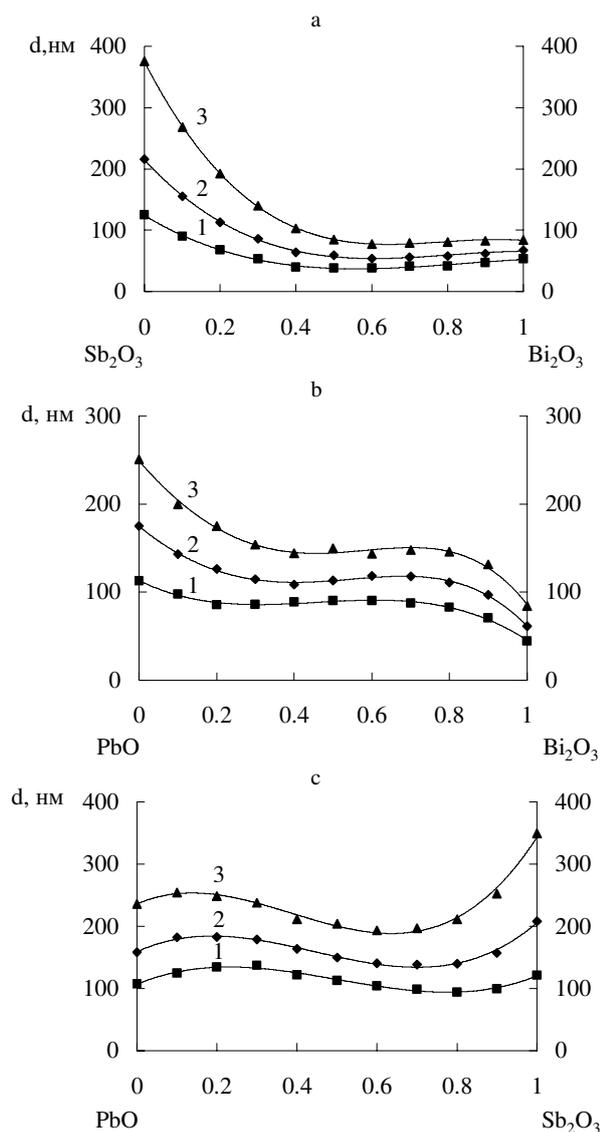
Для представления зависимости толщины оксидной пленки на GaAs от состава композиции хемостимуляторов предложено использовать модифицированные диаграммы типа “состав – свойство”, в которых по оси ординат представлено не некоторое физическое свойство системы, а кинетическая характеристика – толщина оксидной пленки, достигаемая к определенному моменту времени. Ось абсцисс является осью составов композиции.

Для количественной интерпретации полученных результатов в рассмотрение была введена *относительная интегральная толщина*, которая представляет собой разность между фактически достигаемой к данному моменту времени толщиной оксидной пленки и ожидаемой в предположении линейно независимых параллельных вкладов за счет индивидуального действия оксидов-хемостимуляторов, рассчитываемых по правилу аддитивности:

$$d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - \sum x_i \cdot d_i^0(\tau),$$

где  $d(x, \tau)$  – экспериментальная толщина оксидной пленки на поверхности GaAs,  $d_i^0(x, \tau)$  – толщины, обусловленные независимым действием индивидуальных оксидов-хемостимуляторов;  $x_i$  – мольные доли хемостимуляторов в композиции [12].

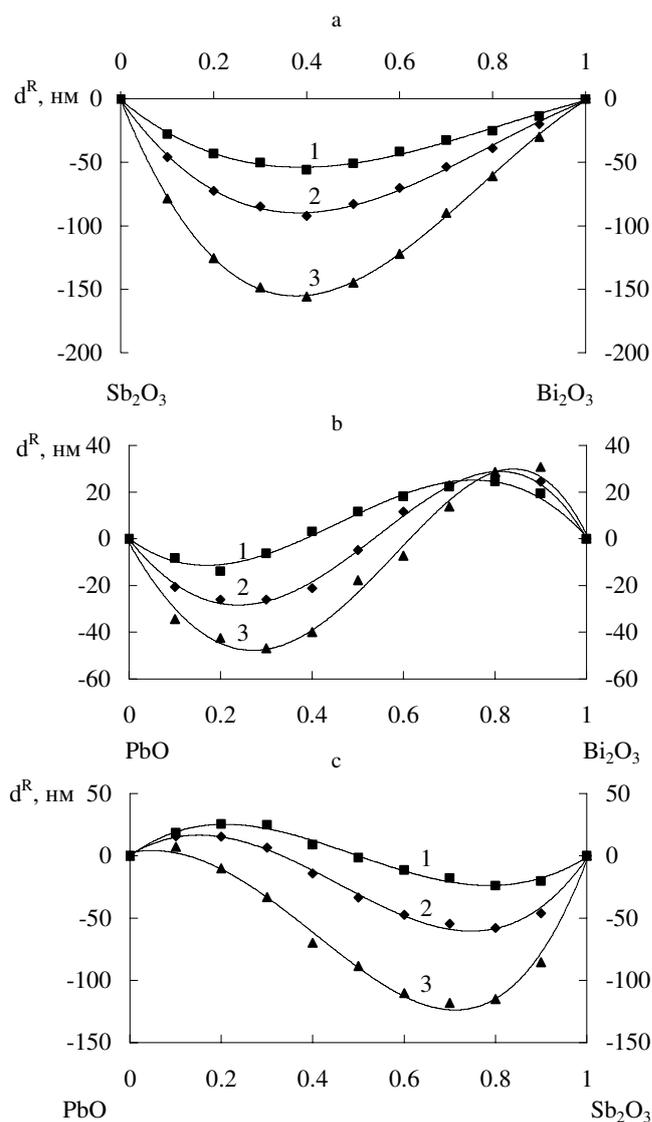
Полученные таким образом зависимости представлены на рис. 3 (толщина оксидной пленки) и 4 (относительная интегральная толщина).



**Рис. 3.** Зависимости толщины оксидной пленки на GaAs от состава композиции оксидов-хемостимуляторов при 530 °C для: *a* –  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ ; *b* –  $PbO+Bi_2O_3$ ; *c* –  $PbO+Sb_2O_3$  при различных временах оксидирования: 1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 40 мин

[Fig. 3. Dependence of the thickness of the oxide film on GaAs from the composition of oxides of chemostimulators at 530 °C for: *a* –  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ ; *b* –  $PbO+Bi_2O_3$ ; *c* –  $PbO+Sb_2O_3$  at different times of oxidation: 1 – 10 min; 2 – 20 min; 3 – 40 min]

При термооксидировании GaAs под воздействием композиции  $Sb_2O_3 + Bi_2O_3$  во всем интервале составов отклонение от аддитивности отрицательно. В процессах под воздействием композиций с участием PbO отклонение от аддитивности является знакопеременным, но его характер различен в зависимости от природы второго вводимого компонента.



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости относительной интегральной толщины оксидной пленки на GaAs при 530 °C: 1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 40 мин для композиций: *a* –  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ ; *b* –  $PbO+Bi_2O_3$ ; *c* –  $PbO+Sb_2O_3$

[Fig. 4. Concentration dependence of the relative integral thickness of the oxide film on GaAs at 530 °C: 1 – 10 min; 2 – 20 min; 3 – 40 min. for the compositions: *a* –  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ ; *b* –  $PbO+Bi_2O_3$ ; *c* –  $PbO+Sb_2O_3$ ]

Добавление  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  к  $\text{PbO}$  тормозит его хемостимулирующее действие (как и для композиции  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ ), но добавление  $\text{PbO}$  к  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , напротив, увеличивает эффективность действия последнего. Для  $\text{PbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  характер взаимовлияния оксидов-хемостимуляторов на оксидирование  $\text{GaAs}$  противоположен: добавление  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  приводит к неаддитивному возрастанию толщины оксидной пленки, в то время как добавление  $\text{PbO}$  к  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – к неаддитивному уменьшению. Нелинейные эффекты закономерно развиваются с увеличением времени процесса. При термооксидировании  $\text{GaAs}$  под воздействием композиций  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$  отрицательное отклонение увеличивается по абсолютной величине, причем минимум практически не смещается по оси состава, оставаясь на уровне  $\sim 40$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 4).

Для процессов на  $\text{GaAs}$  под воздействием композиций с участием  $\text{PbO}$  имеет место общая закономерность – расширение по составу и увеличение по абсолютной величине области отрицательного отклонения от аддитивности с ростом времени оксидирования. Особенности же изменения положительного отклонения различны по характеру. Для « $\text{PbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ »-процесса с ростом температуры отклонение от аддитивности уменьшается как по абсолютной величине, так и по интервалу составов. В « $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ »-процессе отклонение от аддитивности в этом направлении уменьшается только по интервалу составов, а абсолютная величина максимума положительного отклонения возрастает.

На основании данных ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и ИК-спектроскопии сделан вывод, что основной компонент в пленках – галлий. В заметных количествах (в среднем около 10 ат. %) присутствует мышьяк. В пленках, полученных под воздействием композиций, содержащих  $\text{PbO}$ , обнаружен свинец ( $\sim 1$ – $2$  %), причем его содержание в пленке закономерно падает с уменьшением содержания в композициях как с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , так и с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Все компоненты пленок находятся в окисленном состоянии, о чем свидетельствуют пики поглощения, отвечающие связям их с кислородом.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) основными компонентами в используемых бинарных композициях хемостимуляторов являются первоначально вводимые оксиды, причем при отжиге происходит превращение  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Однако во всех случаях, кроме набора линий, характерных для этих хемостимуляторов, имеются менее ярко выраженные пики, со-

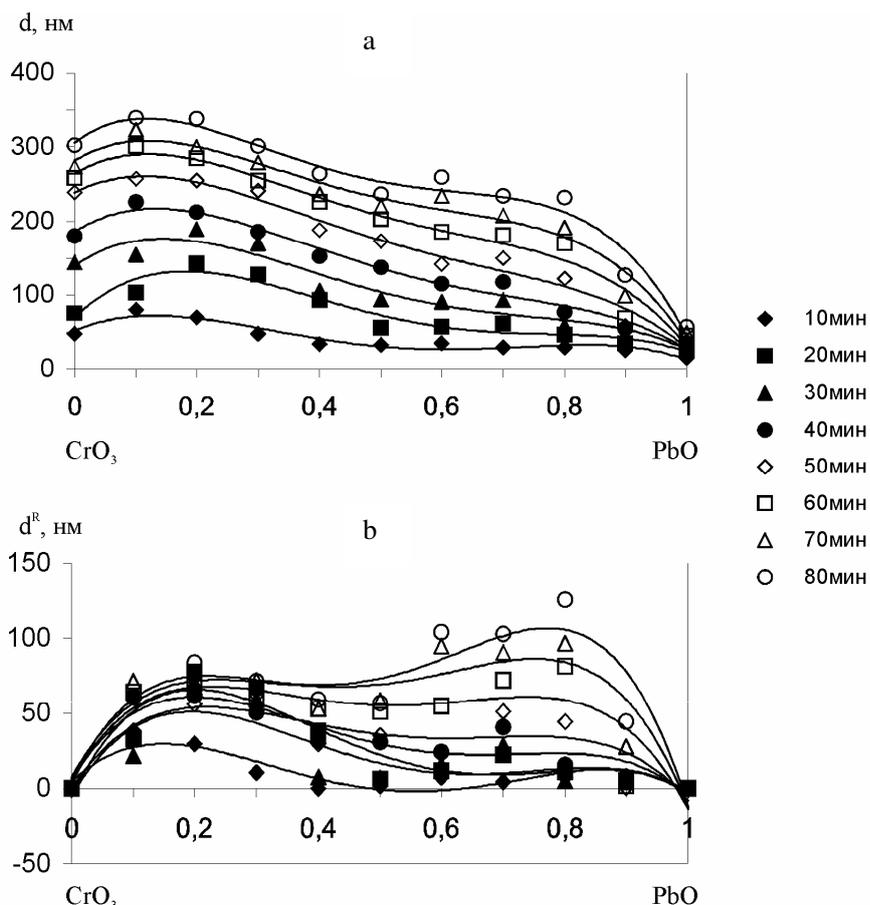
ответствующие образованию новых промежуточных фаз.

Таким образом, воздействие на процесс термооксидирования  $\text{GaAs}$  рассмотренных выше композиций не является аддитивным и параллельным. Наличие отклонений от аддитивной зависимости толщины оксидной пленки на поверхности  $\text{GaAs}$  от состава композиции оксидов-хемостимуляторов говорит о наличии между ними взаимного влияния и позволяет отнести рассмотренные системы к варианту (*a*) схемы, приведенной на рис. 2.

В работах [19, 20] рассмотрено воздействие композиций  $\text{CrO}_3 + \text{PbO}$  и  $\text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  на процесс термооксидирования  $\text{GaAs}$ . Оксид хрома (VI) является активным хемостимулятором [21] и ускорение процесса оксидирования  $\text{GaAs}$  в этом случае обусловлено цепочкой последовательных превращений  $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{CrO}_2) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Выбранные в работах [19, 20] вторые оксиды-хемостимуляторы ( $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) должны оказывать целенаправленное воздействие на процесс последовательного термолитиза  $\text{CrO}_3$  – более основной  $\text{PbO}$  будет взаимодействовать с  $\text{CrO}_3$ , а более кислотный  $\text{V}_2\text{O}_5$  – с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Поэтому в данных системах авторами ожидалась более ярко выраженная нелинейность зависимости толщины оксидного слоя на поверхности  $\text{GaAs}$  от состава композиции хемостимуляторов.

На рис. 5 приведены графические зависимости толщины и относительной интегральной толщины оксидной пленки на  $\text{GaAs}$  от состава композиций  $\text{CrO}_3 + \text{PbO}$ , полученные при  $500$  °С. Небольшая добавка  $\text{PbO}$  приводит к некоторому торможению разложения исходного активатора  $\text{CrO}_3$  до продуктов (данные РФА), которые являются менее активными с точки зрения активирующего действия, чем непосредственно  $\text{CrO}_3$ . То есть, при данном соотношении компонентов композиции  $\text{PbO}$  замедляет разложение  $\text{CrO}_3$ , поэтому последний, в течение длительного периода находясь в системе в исходном состоянии, обеспечивает наибольшее ускорение формирования слоев.

РФА композиций  $\text{CrO}_3 + \text{PbO}$  показал наличие не только продуктов превращения  $\text{CrO}_3$  и  $\text{PbO}$ , но и фаз  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}_2$ . Образование новых оксидов свинца в составе хемостимулятора приводит к “разветвлению” процесса, формированию новых положительных каналов связывания между стадиями сложного процесса [10], а отсюда – появление отклонения от аддитивности на диаграммах (рис. 5). При малом времени оксидирования имеют место значительные отклонения относи-



**Рис. 5.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (b) оксидной пленки на GaAs от состава композиции хемостимуляторов CrO<sub>3</sub> + PbO при 500 °С

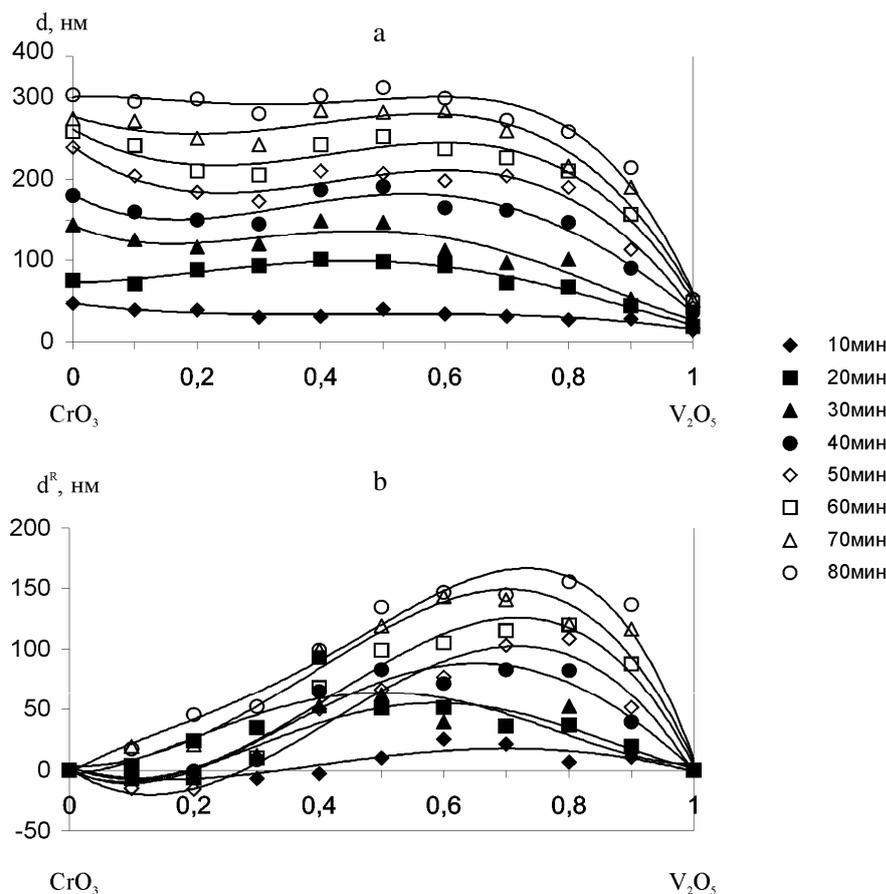
**[Fig. 5.** Dependence of the thickness (a) and relative integral thickness (b) of the oxide films on GaAs from the composition of chemostimulators CrO<sub>3</sub> + PbO at 500 °C]

тельной интегральной толщины в области чистого CrO<sub>3</sub> от аддитивного значения, с увеличением времени процесса нарастает вклад PbO в процесс термоокислирования.

Образующиеся в момент разложения самого сильного окислителя в системе – исходного CrO<sub>3</sub> промежуточные оксиды хрома, а также продукт Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в активной форме Cr<sub>2</sub>O<sub>3(т)</sub> наряду с PbO могут взаимодействовать с галлием подложки, передавая ему кислород, и тем самым подавлять атаку галлия на As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции  $2Ga + As_2O_3 \rightarrow Ga_2O_3 + 2As$ , создавая так называемый положительный канал связывания [10]. Явным доказательством протекания этих процессов служит наличие хрома и свинца в выращенных слоях, что подтверждено методами ИКС, ЛРСМА, РФА. Образование хрома свинца можно назвать конкурирующим процессом, способствующим, с одной стороны, образованию нового дополнительного канала, а с другой – приводящим к некоторому торможению хе-

мостимулирующего воздействия, что четко видно из диаграмм “состав – свойство” (рис. 5).

Зависимость толщины выращенной на GaAs оксидной пленки от состава композиции оксидов (CrO<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) представлена на рис. 6. С увеличением времени окислирования волна положительного отклонения смещается в сторону составов, обогащенных оксидом ванадия. Практически во всем интервале составов отклонение от аддитивности носит знакопеременный характер. Оксид ванадия, как и оксид хрома, является окислителем, однако обладает менее кислотными свойствами, чем CrO<sub>3</sub>. В данном случае V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> стимулирует разложение CrO<sub>3</sub> по следующей цепочке: Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> → Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет связывания конечного продукта разложения (данные РФА) Это приводит к удалению из системы наиболее сильного стимулятора (CrO<sub>3</sub>) и соответственно к уменьшению толщины оксидной пленки на GaAs, полученной под воздействием композиций, обогащенных V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Рис. 6.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (b) оксидной пленки на GaAs от состава композиции  $\text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$   
 [Fig. 6. Dependence of thickness (a) and relative integral thickness (b) of the oxide film on GaAs on composition of  $\text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ]

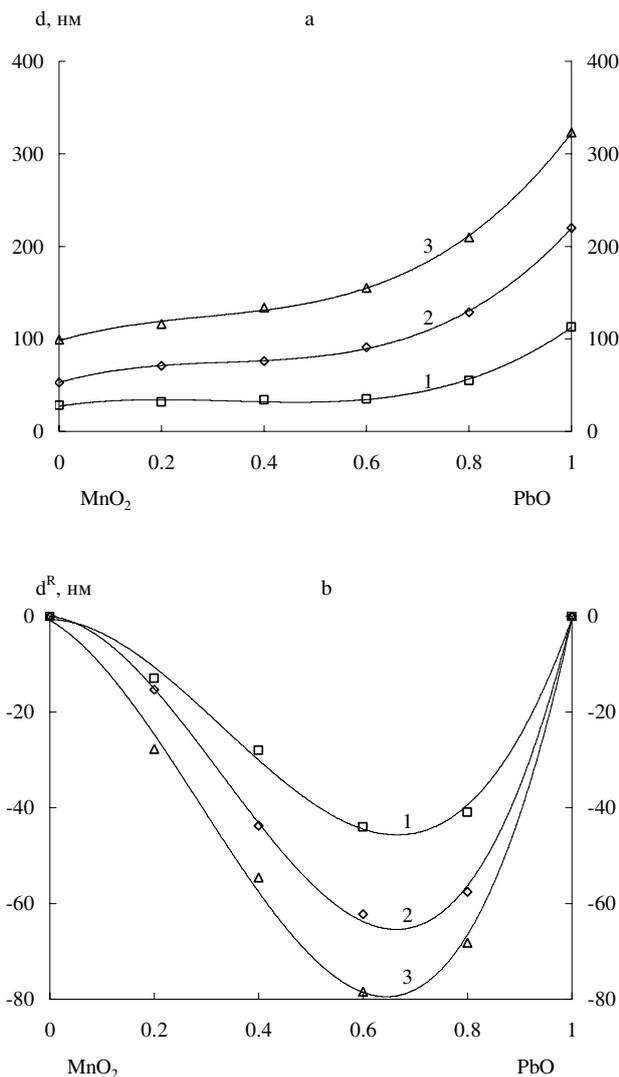
Положительное отклонение от аддитивности при эквимольном соотношении связано с частичным образованием  $\text{CrVO}_4$  (РФА). Однако наличие его остается на уровне предположения, так как по низким интенсивностям линий на рентгенограммах нельзя утверждать о существовании именно этой фазы, тем более что данным значениям межплоскостного расстояния соответствуют и другие фазы, а именно  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Необходимо отметить, что для эквимольного состава отожженной при  $525\text{ }^\circ\text{C}$  композиции оксидов обнаружена фаза  $\text{V}_2\text{O}_3$  (с максимальной интенсивностью). Наличие данного оксида также способствует увеличению разветвления процесса и усилению темпа прироста толщины пленки.

В работах [22–24] изложены результаты исследования термоокисления GaAs под воздействием композиций, в которых одним из компонентов является оксид одного и того же элемента, но в разных степенях окисления. В качестве та-

кого *d*-элемента был выбран марганец в степенях окисления +2 и +4, а второго компонента – PbO или  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Для процесса термоокисления GaAs под воздействием композиций  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$  отклонение толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от аддитивности отрицательно во всем диапазоне составов и увеличивается с ростом времени. Подобная ситуация уже имела место при окислении GaAs под воздействием композиций оксидов *p*-элементов. Знакопеременное отклонение от аддитивности, характерное для термоокисления GaAs под воздействием композиций с участием PbO, отсутствует (рис. 7, 8).

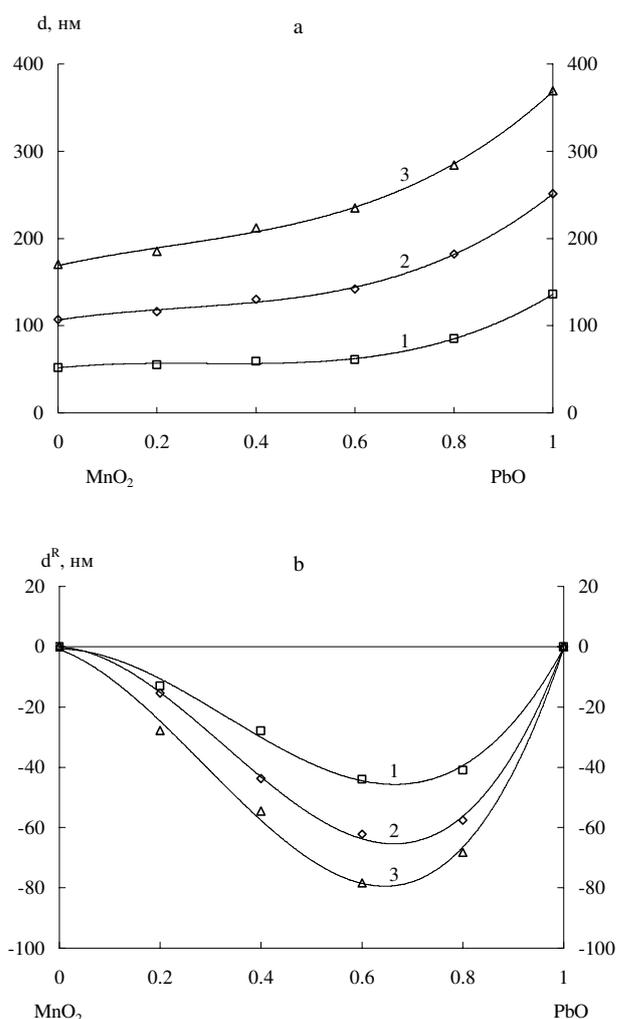
После отжига ( $560\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин) композиции  $\text{MnO}_2 + \text{PbO}$  обнаружено большое разнообразие оксидных фаз с различными степенями окисления катионообразователей (РФА). Имеет место превращение  $\text{MnO}_2$  в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и протекает оно интенсивно (поскольку происходит одновременное окисление



**Рис. 7.** Концентрационная зависимость толщины оксидной пленки (a) и относительной интегральной толщины (b) за время: 1 – 10 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин при 530 °С

[Fig. 7. Concentration dependence of the thickness of the oxide film (a) and integrated relative thickness (b) for time: 1 – 10 min, 2 – 30 min, 3 – 60 min at 530 °C]

оксида свинца (II)), что и приводит к отрицательно-му во всем интервале составов отклонению от аддитивности. Продуктами окисления оксида свинца (II) под действием оксида марганца (IV):  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$  являются  $Pb_3O_4$ , и даже  $PbO_2$ . Таким образом, при совместном введении оксида марганца (IV) с оксидом свинца (II), эти хемостимуляторы оказывают взаимное влияние друг на друга еще в контейнере (введение хемостимуляторов способом 1 [18]). Это отражается превращением исходных оксидов в соединения с другими степенями окисления, что меняет режим испарения и является одним из факторов их совместного воздействия



**Рис. 8.** Концентрационная зависимость толщины оксидной пленки (a) и относительной интегральной толщины (b) за время: 1 – 10 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин при 560 °С

[Fig. 8. Concentration dependence of the thickness of the oxide film (a) and integrated relative thickness (b) for time: 1 – 10 min, 2 – 30 min, 3 – 60 min at 560 °C]

на процесс термоокислирования GaAs.

Методами РСФА и ИКС установлено включение оксидов-хемостимуляторов в растущую на поверхности GaAs оксидную пленку. Для количественного определения содержания хемостимуляторов в оксидной пленке использовался метод ЛРСМА.

Полученные данные подтверждают результаты ИКС о включении свинца в результирующую оксидную пленку на поверхности GaAs, причем его содержание превышает таковое для марганца в случае обоих исследованных составов, что и следовало ожидать, учитывая диссоциативный харак-

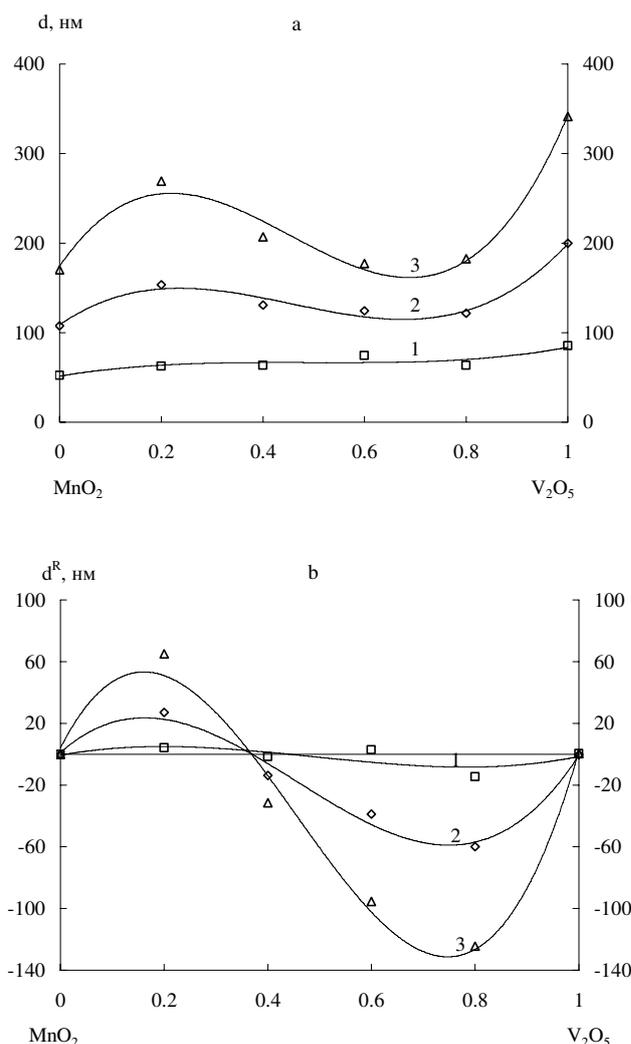
тер испарения  $MnO_2$ . Все элементы в пленке находятся в окисленном состоянии (значительное содержание кислорода).

Поскольку при этом способе введения хемостимуляторов в систему их попадание на поверхность GaAs осуществляется через газовую фазу, что и обеспечивает связывание двух подсистем (контейнер с композицией и оксидируемый образец), исследование ее состава в зависимости от состава композиции необходимо для выяснения природы процессов, приводящих к отклонению от аддитивности. Методом масс-спектрометрии установлено уменьшение содержания в паровой фазе, по сравнению с испарением индивидуального PbO, молекулярных форм оксида свинца (на 20–50 %) и увеличение содержания неокисленного свинца (практически в два раза), что особенно хорошо заметно для композиций, обогащенных PbO. Такое обеднение паровой фазы кислородсодержащими фрагментами испарения PbO приводит к замедлению роста пленки на поверхности GaAs и отрицательному отклонению от аддитивности в зависимости относительной интегральной толщины от состава композиции оксидов-хемостимуляторов (рис. 7, 8).

При термоокислении GaAs под воздействием композиций  $MnO_2+V_2O_5$  имеет место знакопеременное отклонение от аддитивности, но с течением времени происходит усиление положительного отклонения (рис. 9).

В композициях после выдержки в токе кислорода при 560 °C в течение 30 мин. обнаружены  $V_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ ,  $MnO_2$  (РФА). Таким образом, в композиции с  $V_2O_5$  происходит менее полное восстановление  $MnO_2$  по сравнению с композициями  $MnO_2+PbO$ , о чем свидетельствует образование  $Mn_2O_3$  ( $MnO_2 \cdot MnO$ ), а не только  $Mn_3O_4$  ( $MnO_2 \cdot 2MnO$ )), что способствует сохранению активности хемостимулятора и приводит к положительному отклонению от аддитивности (рис. 9). Оба эти оксида являются эффективными транзисторами кислорода (ускорение формирования пленок под воздействием  $V_2O_5$  до 4 раз,  $MnO_2$  – до 2 раз) и соответственно в состав оксидных пленок входят как марганец, так и ванадий (РСФА и ИКС). Наличие линий, отвечающих связи Ga–O (420–440, 670  $cm^{-1}$ ), по аналогии с присущими эталонам (собственное окисление), говорит об образовании  $Ga_2O_3$ . Также имеются полосы поглощения, соответствующие связи As–O (480, 900  $cm^{-1}$ ).

Для композиции 80 мол. %  $V_2O_5$  + 20 мол. %  $MnO_2$  в пленке на поверхности GaAs соотношение хемостимуляторов составляет 80.2 % V + 19.8 %



**Рис. 9.** Концентрационная зависимость толщины оксидного пленки (а) и относительной интегральной толщины (б) за время: 1 – 10 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин при 560 °C

[Fig. 9. Concentration dependence of the thickness of the oxide film (a) and integrated relative thickness (b) for time: 1 – 10 min, 2 – 30 min, 3 – 60 min at 560 °C]

Mn; а для композиции 20 мол. %  $V_2O_5$  + 80 мол. %  $MnO_2$  – 28.1 % V + 71.9 % Mn (ЛРСМА). Поскольку  $V_2O_5$  является более эффективным хемостимулятором, нежели  $MnO_2$ , т. е. обуславливает большие значения толщины оксидной пленки на GaAs (рис. 9), его возросшее по сравнению с составом композиции содержание в оксидной пленке оказывается достаточным для увеличения толщины в сравнении с аддитивным значением.

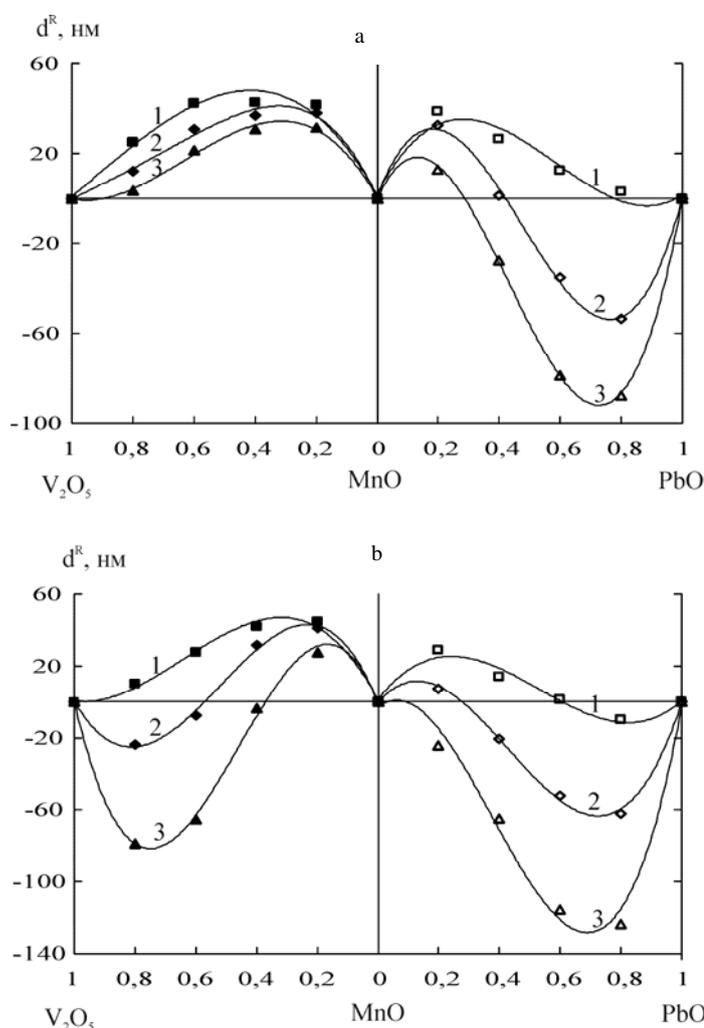
Нелинейные зависимости толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиций  $MnO+V_2O_5$  и  $MnO+PbO$  существенно зависят от параметров окисления, особенно в случае

$\text{MnO}+\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 10). Для « $\text{MnO}+\text{PbO}$ »-процесса имеет место знакопеременное отклонение от аддитивности с минимумом вблизи состава 70 %  $\text{PbO} + 30\%$   $\text{MnO}$ . С ростом параметров окисливания отрицательное отклонение от аддитивной прямой усиливается и расширяется по оси состава, вплоть до полного исчезновения положительного отклонения при 560 °С, 60 мин. Для « $\text{MnO}+\text{V}_2\text{O}_5$ »-процесса на графиках зависимостей  $d^R$  от состава композиции с увеличением температуры окисливания от 530 до 560 °С происходит смена положительно отклонения от аддитивности во всем интервале составов на знакопеременное.

Методом РФА для композиций  $\text{MnO}+\text{PbO}$  (отжиг в режиме 560 °С, 30 мин) обнаружено большое разнообразие оксидных фаз с различными степенями окисления катионообразователей. Оксид мар-

ганца (II) в отожженных навесках отсутствует, т. е. в условиях эксперимента происходит его превращение в  $\text{MnO}_2$  (300 °С), а затем в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (540 °С).  $\text{PbO}$ , напротив, практически не претерпевает окислительно-восстановительных превращений, за исключением композиций, обогащенных  $\text{MnO}$ , где имеются пики, характерные для  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , и даже, в незначительной степени,  $\text{PbO}_2$ , что, как уже отмечалось для композиции  $\text{MnO}_2+\text{PbO}$ , связано с окисляющим действием образующегося  $\text{MnO}_2$ , в том числе и в составе  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

В композиции  $\text{MnO}+\text{V}_2\text{O}_5$  имеет место переход  $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ , при этом для составов, обедненных  $\text{MnO}$ , отсутствуют не только сам оксид марганца (II), но и продукт его окисления ( $\text{MnO}_2$ ).  $\text{V}_2\text{O}_5$  частично превращается в  $\text{V}_2\text{O}_3$  (хотя его количества незначительны), что может быть обуслов-



**Рис. 10.** Относительная интегральная толщина оксидной пленки на поверхности GaAs, как функция состава композиции хемостимуляторов 530 °С (а) и 560 °С (б) за время: 1 – 10 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин  
**[Fig. 10.** Relative integral thickness of the oxide film on the surface of GaAs, as a function of the composition of chemostimulators 530 °С (a) and 560 °С (b) for the time: 1 – 10 min, 2 – 30 min, 3 – 60 min]

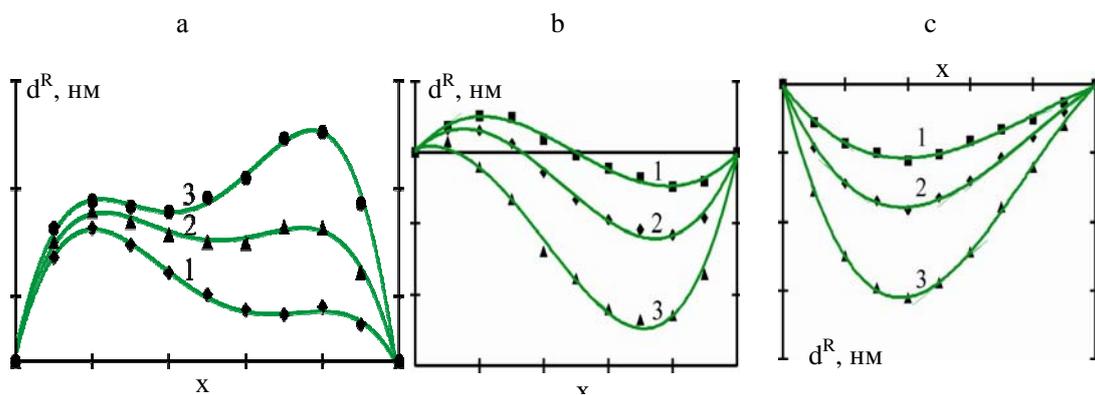
лено как передачей кислорода оксиду марганца (II) на начальных этапах процесса при его окислении до  $MnO_2$ , в дальнейшем претерпевающего превращение в  $Mn_3O_4$ , так и легкостью взаимных переходов  $V^{+3} \rightarrow V^{+5}$ . Накопление в системе эффективного хемостимулятора  $MnO_2$  приводит к большим значениям толщины оксидной пленки на поверхности GaAs и в области составов, изначально обогащенных MnO, имеет место положительное отклонение от аддитивности (рис. 10*b*).

Сформированные на GaAs пленки состоят преимущественно из  $Ga_2O_3$  и  $As_2O_3$  (ИКС, ЛРСМА). В случае совместного воздействия MnO и  $V_2O_5$  соотношение хемостимуляторов в композиции изменяется от 4:1 до 1:4. В то же время в полученной на поверхности GaAs пленке их соотношение практически постоянно: 24.60 ат. % и 14.51 ат. %; 24.22 ат. % и 14.71 ат. % соответственно (или 1.7:1 и 1.6:1). Подобное постоянство соотношений хемостимуляторов в оксидной пленке на поверхности GaAs при широком изменении состава композиции  $MnO+V_2O_5$  является косвенным свидетельством испарения не только собственно оксидов марганца и ванадия, но и некоторых продуктов их взаимодействия (например, ванадата марганца), что согласуется с наличием для этой композиции промежуточных фаз неуставленного состава (РФА).

В обобщенном виде полученные закономерности представлены в табл. 1 и на рис. 11. Общей тенденцией развития нелинейных эффектов с температурой и временем практически для всех систем является усиление отрицательного отклонения от аддитивности и ослабление положительного, за исключением композиций с участием оксида хрома

(VI), когда имеет место не только положительное отклонение от аддитивной прямой во всем интервале составов композиции оксидов-хемостимуляторов, но и усиление этого эффекта при увеличении параметров процесса.

Из рис. 11 следует четкая зависимость характера нелинейного эффекта от природы оксидов-хемостимуляторов композиции и наличия или отсутствия между ними химического взаимодействия. Если между оксидами композиции имеет место кислотно-основное или окислительно-восстановительное взаимодействие (а не просто превращение одних оксидных форм в другие), то будет иметь место положительное отклонение от аддитивности, усиливающееся с ростом времени и температуры процесса, как например, для композиций с участием оксида хрома (VI) (интенсификация взаимодействий, приводящих к новым активным формам и путям воздействия на рост пленки на поверхности полупроводника). По мере ослабления кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействий и наличия только индивидуальных переходов между оксидными формами хемостимуляторов положительное отклонение от аддитивности сменяется знакопеременным (например, композиции с участием оксида свинца или оксидов марганца) и это появляющееся отрицательное отклонение усиливается с температурой и временем, поскольку новые образующиеся оксидные формы менее активны по сравнению с исходной (например,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  по сравнению с  $MnO_2$ ). И, наконец, в случае практически полного отсутствия как взаимодействий между оксидами композиции, так и их химических превращений



**Рис. 11.** Зависимость нелинейных эффектов от природы хемостимуляторов: *a* – ярко выраженные кислотно-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия; *b* – слабо выраженные кислотно-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия; *c* – кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействий практически нет

**[Fig. 11.** Dependence of nonlinear effects on the nature of chemostimulating: *a* – pronounced acid-base and redox interactions; *b* – mild acid-base and redox interactions; *c* – acid-base and redox interactions are almost there]

**Таблица 1.** Развитие нелинейных эффектов совместного воздействия хемостимуляторов с температурой и временем

[Table 1. The development of nonlinear effects of the combined effects of chemostimulators with temperature and time]

Композиций хемостимуляторов [Chemostimulators compositions]	Характер отклонения от аддитивности [The nature of the deviation from additivity]	Динамика изменения эффекта [Dynamics of change of effect]	
		с температурой [with temperature]	со временем [with time]
1	2	3	4
Композиции оксид <i>p</i> -элемента + оксид <i>p</i> -элемента [Composition of oxide of the <i>p</i> -element + oxide of the <i>p</i> -element]			
$Sb_2O_3 + Bi_2O_3$	Отрицательное [Negative]	Усиление [Intensification]	Усиление [Intensification]
$Sb_2O_3 + PbO$	Знакопеременное [Alternating]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
		Ослабление положительного отклонения [Weakening positive deviation]	Ослабление положительного отклонения [Weakening positive deviation]
$Bi_2O_3 + PbO$	Знакопеременное [Alternating]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
		Ослабление положительного отклонения [Weakening of the positive deviation]	Ослабление положительного отклонения [Weakening of the positive deviation]
Композиции оксид <i>d</i> -элемента + оксид <i>p</i> -элемента [Composition of oxide of the <i>d</i> -element + of the oxide <i>p</i> -element]			
$CrO_3 + PbO$	Положительное [Positive]	Усиление [Intensification]	Усиление [Intensification]
$PbO + MnO_2$	Отрицательное [Negative]	Ослабление отрицательного отклонения [Weakening of the negative deviation]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
$PbO + MnO$	Знакопеременное [Alternating]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]	Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
Композиции оксид <i>d</i> -элемента + оксид <i>d</i> -элемента [Composition of oxide of the <i>d</i> -element + oxide of the <i>d</i> -element]			
$CrO_3 + V_2O_5$	Положительное [Positive]	Усиление [Intensification]	Усиление [Intensification]
$V_2O_5 + MnO_2$	Знакопеременное при низкой температуре [Alternating at low temperature]		Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
			Ослабление положительного отклонения [Weakening of the positive deviation]

1	2	3	4
	Знакопеременное при высокой температуре [Alternating at high temperature]		Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
			Усиление положительного отклонения [Intensification of the positive deviation]
$V_2O_5 + MnO$	Положительное при низкой температуре [Positive at low temperature]		Ослабление положительно-го отклонения [Weakening of the positive deviation]
			Ослабление отрицательного отклонения [Weakening of the negative deviation]
	Знакопеременное при высокой температуре [Alternating at high temperature]		Усиление отрицательного отклонения [Intensification of the negative deviation]
			Ослабление положительно-го отклонения [Weakening of the positive deviation]

имеет место отрицательное во всем интервале составов отклонение от аддитивности, усиливающееся при увеличении, как температуры, так и времени (воздействие композиции  $Sb_2O_3 + Bi_2O_3$ ).

Таким образом, все описанные композиции хемостимуляторов относятся к варианту (а) рис. 2. Очевидно, что отклонения от аддитивности совместного воздействия хемостимуляторов связаны именно с существованием их взаимного влияния друг на друга. В рассмотренных ниже работах представлены два направления развития исследований: с одной стороны – установление пространственной локализации связывающих взаимодействий между хемостимуляторами, а с другой – реализация других вариантов, представленных на рис. 2.

**ЭФФЕКТЫ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs ПРИ ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАЗДЕЛЕНИИ**

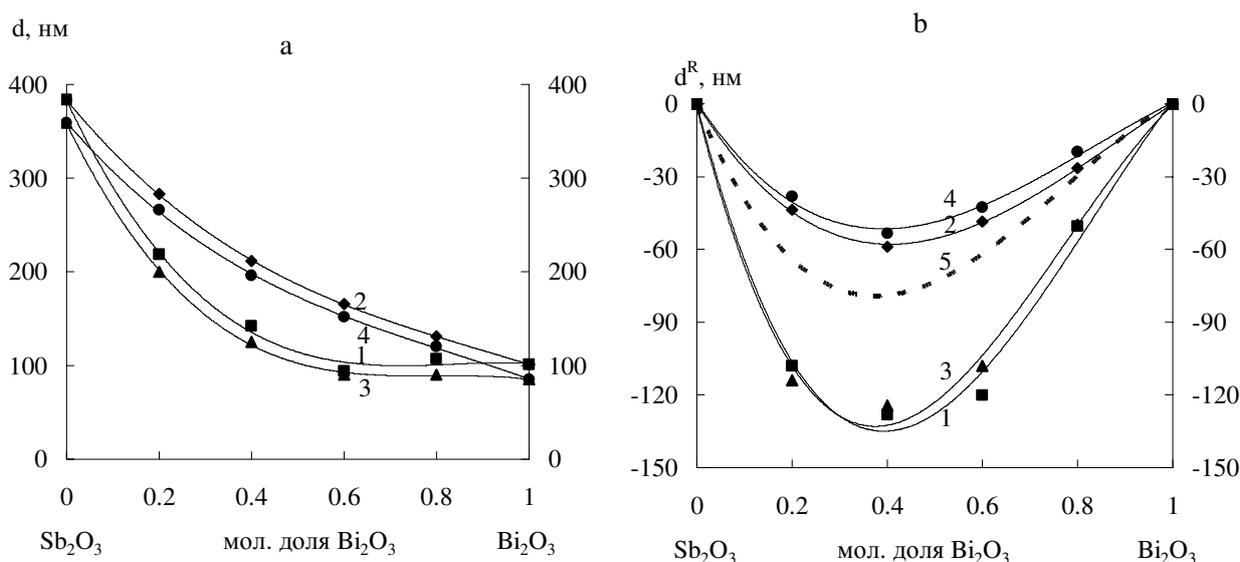
Взаимное влияние между хемостимуляторами при их совместном воздействии на процесс термоокислирования GaAs может иметь различную пространственную локализацию – твердая фаза (собственно композиция хемостимуляторов), газообразная фаза (в процессе переноса хемостимуляторов от композиции к оксидируемой поверхности) и поверхности полупроводника (например, в виде конкуренции за активные центры или центры адсорбции). В каждом конкретном случае воз-

можно как комбинация всех перечисленных вариантов, так и отсутствие какого-либо из них. Подход, решающий вопрос о пространственной локализации связывающих стадий, заключается в последовательном исключении возможных областей взаимовлияния (путем модификации условий эксперимента) и оценки изменения суммарного нелинейного эффекта.

В работах [25–30] установлена локализация взаимодействий между хемостимуляторами для всех описанных выше их композиций, за исключением таковых с участием оксида хрома (VI) (в силу специфики эксперимента, двухзонный метод).

Вначале рассмотрим композиции оксид *p*-элемента+оксид *p*-элемента (см. табл. 1). Первой из рассмотренных систем явилась композиция  $Sb_2O_3 + Bi_2O_3$ . Были введены следующие обозначения: образцы с предварительно сформированным на их поверхности слоем собственного оксида (исключение взаимного влияния на поверхности) – *серия Б*, без такового – *серия А*; введение хемостимуляторов в окислительную атмосферу из единой композиции – *режим I*, пространственное разделение хемостимуляторов, исключаяющее их взаимное влияние в твердой фазе – *режим II* (рис. 12).

При раздельном введении  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  наличие сохраняющееся отклонение от аддитивной прямой (рис. 12, *кривая 2*), следовательно, взаимное влияние оксидов все равно существует. Но поскольку в твердой фазе оно исключено то оно может иметь



**Рис. 12.** Зависимости  $d^R$  оксидной пленки на GaAs, полученной при 530 °С и времени оксидирования 40 мин, от состава композиции  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ : 1 – Серия А, Режим I; 2 – Серия А, Режим II; 3 – Серия Б, Режим I; 4 – Серия Б, Режим II; 5 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий

[**Fig. 12.** Dependence of  $d^R$  of the oxide film on GaAs obtained at 530 °C and oxidation time of 40 min on composition  $Sb_2O_3+Bi_2O_3$ : 1 – Series A, Mode I; 2 – Series A, mode II; 3 – Series B, Mode I; 4 – Series B, mode II; 5 – calculated contribution of solid-phase interactions]

место или на поверхности полупроводника, или в газовой фазе, или и там, и там.

И при совместном, и при раздельном введении этих хемостимуляторов (*режимы I и II, кривые 1 и 2*) обнаружено отрицательное отклонение от аддитивности, однако при совместном введении оно выражено существенно сильнее. Зависимость  $d^R$  от состава композиции оксидов для образцов GaAs с предварительно выращенным оксидным подслоем (*серия Б*) практически совпадает с отвечающей оксидированию «чистой» поверхности GaAs (*серия А*) – как в *режиме I* (*кривые 1 и 3*), так и в *режиме II* (*кривые 2 и 4*). Замена поверхности образца с «чистой» на покрытую собственным оксидом практически не оказывает влияние на результирующую толщину оксидной пленки на поверхности GaAs.

Таким образом, взаимодействие хемостимуляторов на «чистой» поверхности GaAs либо вообще не имеет места, либо весьма незначительно. Такого результата можно было ожидать, учитывая, что даже после предварительной обработки поверхность GaAs не является атомарно чистой и всегда покрыта тонким слоем собственного оксида. Следовательно, ответственным за нелинейный эффект при раздельном воздействии хемостимуляторов, когда взаимодействие их в твердой фазе полностью исключено (*кривые 2 и 4*), явля-

ется взаимное влияние оксидов-хемостимуляторов в газовой фазе.

*Режим II* (*рис. 12, кривые 2 и 4*) применен с целью исключения твердофазных взаимодействий, и нелинейный эффект обусловлен взаимным влиянием хемостимуляторов в газовой фазе. Была рассчитана теоретическая кривая в предположении одного только твердофазного взаимодействия хемостимуляторов (*рис. 12, кривая 5*) и показано, что вклады взаимодействий в твердой и газовой фазах соизмеримы, хотя твердофазные процессы все же преобладают.

При совместном введении хемостимуляторы равномерно распределены по поверхности GaAs, их содержание незначительно и сравнимо между собой (ЛРСМА). При раздельном введении сурьмы в пленках гораздо больше, нежели висмута. В то же время содержание висмута в пленке при раздельном введении хемостимуляторов почти в 10 раз меньше, чем при совместном, следовательно, в случае совместного воздействия  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  первый способствует включению второго в растущую пленку, в то время как сам  $Bi_2O_3$  препятствует включению  $Sb_2O_3$ .

Таким образом, взаимодействия между  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$ , обуславливающие отклонения от аддитивности при их воздействии на термооксидирование GaAs, локализованы в твердой и газовой фазах с

соизмеримыми вкладами, а на поверхности GaAs практически не осуществляются.

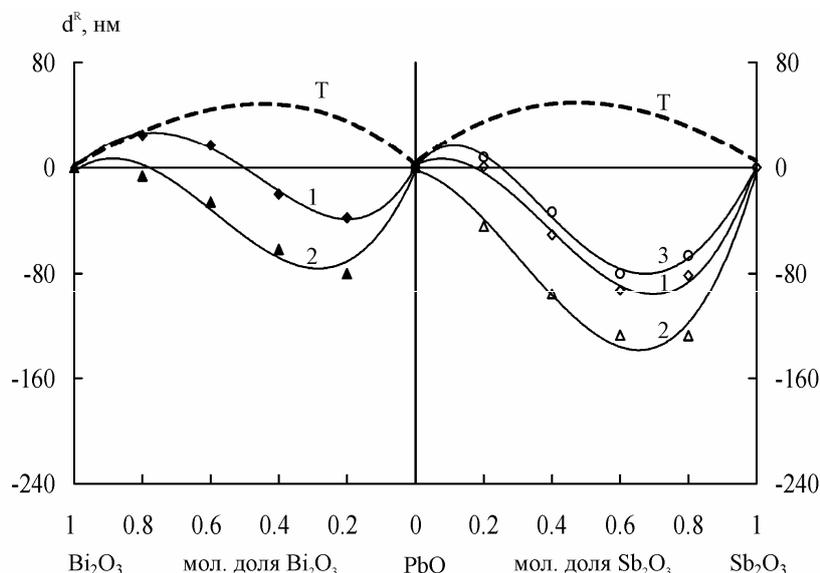
Для «Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + PbO»- и «Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + PbO»-процессов под влиянием пространственно разделенных оксидов суммарное отклонение от аддитивности выражено сильнее и носит более отрицательный характер по сравнению с их воздействием из единой композиции (рис. 13). Для обеих систем вклад твердофазных взаимодействий положителен, несмотря на суммарное отрицательное отклонение от аддитивности (рис. 13). Вклад паровой фазы, неустранимый из-за переноса через нее реагентов к поверхности GaAs, отрицателен и превосходит по абсолютной величине таковой для твердофазных взаимодействий, что и обуславливает суммарное отрицательное отклонение от аддитивной прямой.

Соотношение содержания оксидов в растущей пленке определяется давлением пара каждого из них. Поскольку PbO по этому показателю занимает промежуточное положение между Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (давление насыщенного пара в условиях эксперимента составляет для Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 0.1 Па, PbO ~ 1·10<sup>-2</sup> Па, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 1·10<sup>-3</sup> Па [31]), то его содержание больше, чем Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и меньше, чем Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При увеличении количества PbO в композиции с 40 до 80 мол. % его содержание в пленке возрастает примерно во столько же раз (2.5 раза). Для Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эта зависимость выражена еще более ярко – содержа-

ние сурьмы увеличивается в 15 раз при переходе от композиции 20 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+80 % PbO к композиции 60 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+40 % PbO, что связано с относительно высоким давлением пара Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

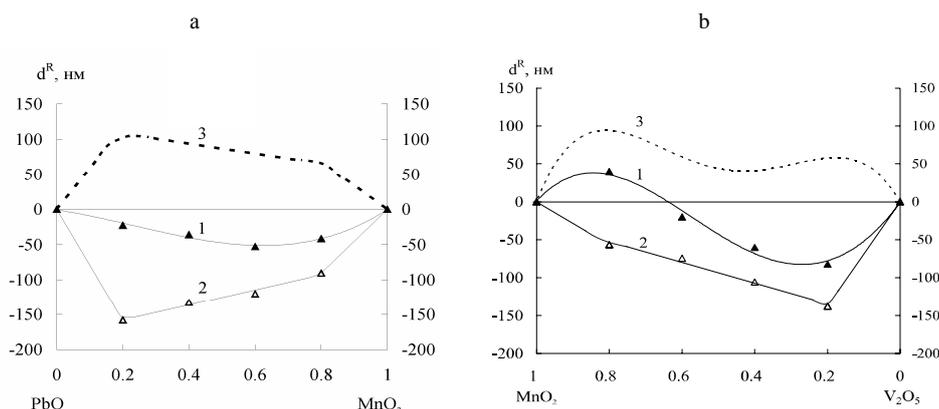
Поскольку при совместном испарении оксидов их содержание в пленке больше, чем при раздельном, то, следовательно, испарение хемостимуляторов из единой композиции протекает легче, чем их собственное испарение, и это приводит к положительному вкладу твердофазных взаимодействий между оксидами в суммарное отклонение от аддитивности.

Зависимости  $d^R$  от состава композиций оксидов-хемостимуляторов PbO + MnO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO<sub>2</sub> (рис. 14) при пространственном разделении качественно совпадают с рассмотренными выше (композиции оксид *p*-элемента+оксид *d*-элемента и оксид *d*-элемента+оксид *d*-элемента (см. табл. 1)). Вклад твердофазных взаимодействий положителен и значителен по абсолютной величине, что, учитывая положительный знак эффекта, связано с превращением PbO → Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub> (появление в системе сильного, хотя и термически нестабильного окислителя), чему способствует зафиксированный переход MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (данные РФА). В композициях же с оксидами *p*-элементов (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) окисления оксида свинца (II) до (IV) не происходит и положи-



**Рис. 13.** Концентрационные зависимости  $d^R$  оксидной пленки на GaAs; температура – 530 °С, время – 40 мин: 1 – совместное воздействие; 2 – пространственное разделение; Т – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий

[Fig. 13. Concentration dependences of  $d^R$  of the oxide film on GaAs; temperature-530 °C, time – 40 min: 1 – mixture evaporation experiment, 2 – separate evaporations experiment, and T – calculated contribution from the gas-phase interaction between the chemostimulators]



**Рис. 14.** Зависимости  $d^R$  оксидной пленки на GaAs от состава композиции оксидов при температуре 560 °С, время 40 мин: 1 – совместное воздействие; 2 – пространственное разделение; 3 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий. а – композиция  $PbO + MnO_2$ , б –  $V_2O_5 + MnO_2$

[Fig. 14. Dependence of  $d^R$  of the oxide film on GaAs on the composition of oxides at a temperature of 560 °С, time 40 min: 1 – mixture evaporation experiment, 2 – separate evaporations experiment, and T – calculated contribution from the gas-phase interaction between the chemostimulators: а – composition  $PbO + MnO_2$ , б –  $V_2O_5 + MnO_2$ ]

тельный вклад твердофазных взаимодействий существенно снижен.

Ответственным за характер суммарного нелинейного эффекта воздействия  $PbO + MnO_2$  (отрицательное отклонение во всем интервале составов композиции оксидов-хемостимуляторов) является взаимное влияние оксидов друг на друга в паровой фазе, отрицательное по знаку и перекрывающее положительный вклад твердофазных взаимодействий.

Содержание хемостимуляторов в пленке слабо зависит от соотношения оксидов в композиции (данные ЛРСМА). При пространственном разделении хемостимуляторов не только уменьшается их содержание в пленке по сравнению с совместным введением (от 3 раз для марганца до 6 раз для свинца), но и изменяется соотношение их концентраций. Если при пространственном разделении соотношение хемостимуляторов в пленке практически не зависит от состава композиции и составляет 0.05 ат. % Mn к 0.06–0.07 ат. % Pb, или 43.5 отн. % Mn+56.5 отн. % Pb, то при испарении оксидов из единой композиции соотношение хемостимуляторов меняется от 17.3 отн. % Mn + 82.7 отн. % Pb для композиции 20.%  $MnO_2$  + 80.% PbO (что примерно соответствует соотношению хемостимуляторов в навеске) до 30.4 отн. % Mn+69.6 отн. % Pb для композиции 80 %  $MnO_2$  + 20 % PbO.

С увеличением содержания в композиции данного оксида соответственно растет его количество и в полученной оксидной пленке. При раздельном испарении оно существенно меньше по сравне-

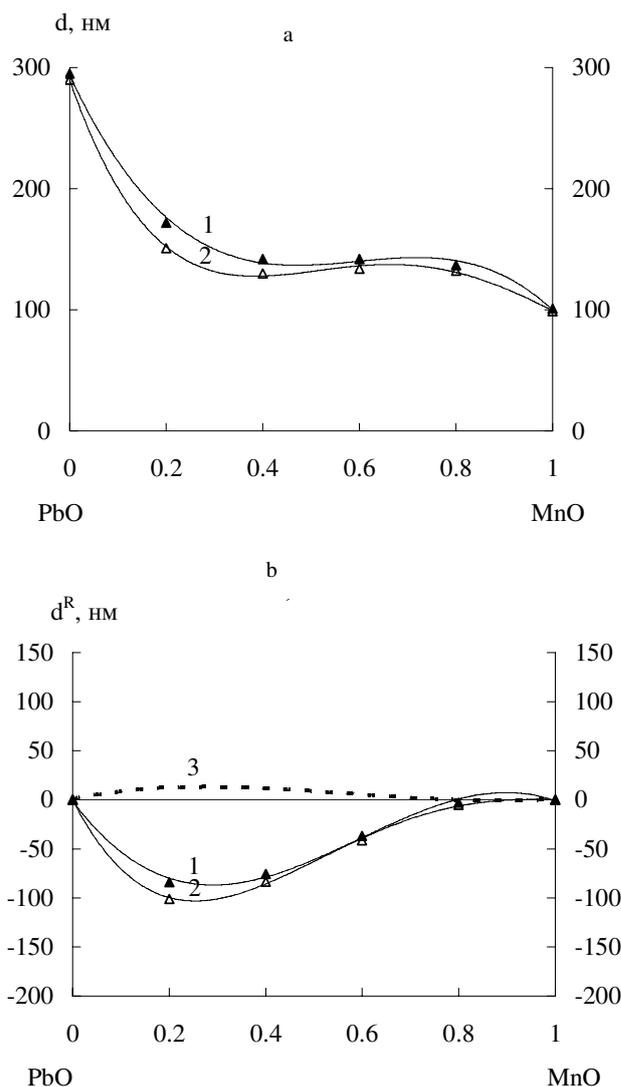
нию с испарением из единой композиции того же состава: для  $MnO_2$  – от 2 до 3 раз, а для  $V_2O_5$  – около 3 раз. Такая тенденция сохранения соотношения хемостимуляторов в навеске и в оксидной пленке имеет место и при оксидировании GaAs с пространственным разделением хемостимуляторов. Для композиции состава 80 %  $V_2O_5$ +20 %  $MnO_2$  в оксидной пленке на поверхности GaAs обнаружено 0.26 ат. % V и 0.05 ат. % Mn, т. е. их соотношение составило 83.8 отн. % V+16.2 отн. % Mn, а для композиции 20 %  $V_2O_5$  + 80 %  $MnO_2$  – 0.08 ат. % V и 0.30 ат. % Mn или 21.1 отн. % V + 78.9 отн. % Mn. При определении относительных процентов хемостимуляторов в пленке их общее количество принималось за 100 %, а затем индивидуальное содержание каждого делилось на эту величину. Совместное испарение оксидов-хемостимуляторов способствует их внедрению в растущую на поверхности GaAs оксидную пленку, интенсифицируя транзитные взаимодействия, что и приводит к ее большей толщине и уменьшению отрицательного отклонения от аддитивности. Именно в этом и заключается положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект.

На рис. 15 представлены результаты термооксидирования GaAs под воздействием композиций PbO + MnO при их совместном испарении и пространственном разделении. Общий характер нелинейных зависимостей, полученных при пространственном разделении хемостимуляторов, для композиции PbO + MnO, в очень незначительной степени отличается от такового, выявленного при испа-

рени из единой композиции. Как следствие этого, вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект оказывается также весьма незначительным (кривая 3 на рис. 15). Зависимость этого вклада, как от состава композиции активаторов, так и от температуры процесса весьма слабая. При этом по знаку вклад твердофазных взаимодействий является положительным.

Следовательно, основную ответственность за суммарный нелинейный эффект несет взаимное влияние активаторов в паровой фазе, которое является отрицательным по знаку и существенно перекрывает незначительный положительный вклад твердофазных взаимодействий. Из приведенных зависимостей отчетливо прослеживается зависимость вклада твердофазных взаимодействий от степени окисления одного из оксидов, входящих в состав композиции, а именно  $MnO_2$  и  $MnO$ . Оксид марганца (IV) претерпевает при нагревании более существенные химические превращения [33], чем оксид марганца (II). Отсюда и следует более существенный вклад твердофазных взаимодействий в композициях с его участием и более ярко выраженные нелинейные эффекты при термическом окислении GaAs даже с пространственным разделением хемостимуляторов.

В случае термического окисления GaAs под воздействием композиций PbO + MnO прослеживается зависимость содержания хемостимуляторов в пленке от состава композиции хемостимуляторов, чего ранее (в композициях с участием  $MnO_2$ ) не наблюдалось. Соотношение хемостимуляторов между собой в навеске и на поверхности GaAs не сохраняется: в навеске 20 % PbO + 80 % MnO, в пленке – 35.7 отн. % Pb + 64.3 отн. % Mn; в навеске 80 % PbO + 20 % MnO, в пленке – 70 отн. % Pb + 30 отн. % Mn. При уменьшении содержания в композиции MnO в четыре раза его абсолютное содержание в пленке падает только на 30 %, а относительное – в два раза. Повышенное содержание в пленках марганца по сравнению с окислением под воздействием композиции с участием  $MnO_2$  того же состава, в принципе, согласуется с литературными данными об испарении этих оксидов ( $MnO_2$  испаряется, преимущественно отщепляя кислород, а  $MnO$  – не только с диссоциацией, но и в виде молекул [31]). В то же время  $MnO$  является слабым хемостимулятором (малые значения толщины оксидного слоя при его индивидуальном воздействии) и его повышенное содержание в оксидных слоях приводит к отрицательному отклонению от аддитивности. При испарении PbO

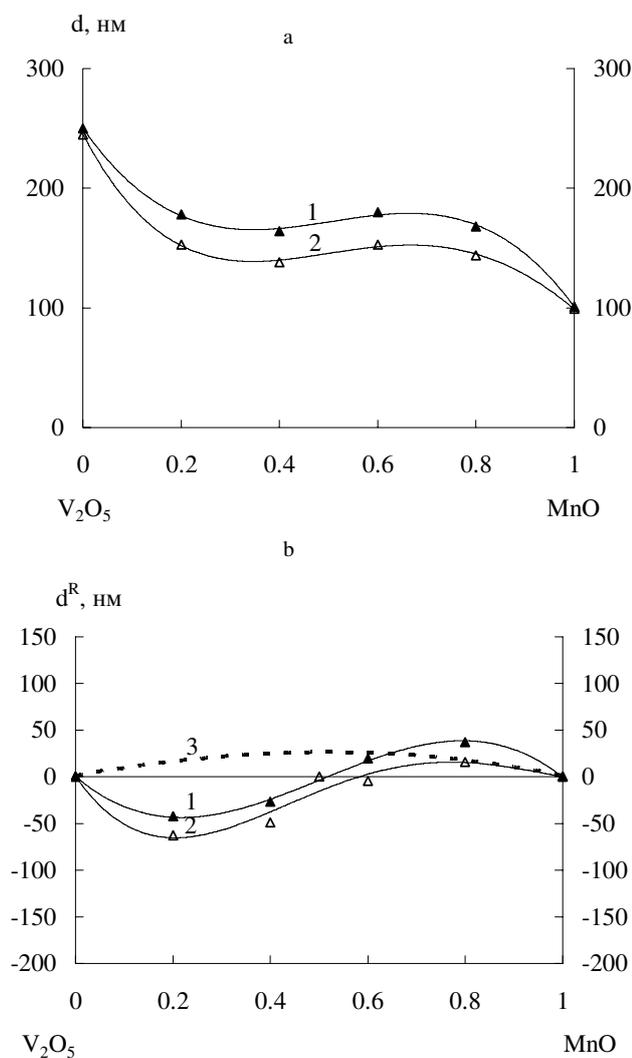


**Рис. 15.** Зависимости толщины оксидной пленки (a) и относительной интегральной толщины (b) на GaAs от состава композиции оксидов PbO+MnO при 560 °С, время 40 мин: 1 – совместное воздействие; 2 – пространственное разделение; 3 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий

[Fig. 15. Dependence of the oxide film thickness (a) and relative integral thickness (b) on GaAs on the composition of PbO+MnO oxides at 560 °C, time 40 min: 1 – mixture evaporation experiment, 2 – separate evaporations experiment, and 3 – calculated contribution from the gas-phase interaction between the chemostimulators]

и  $MnO$  из единой композиции состава 80 % PbO + 20 %  $MnO$  содержание их в пленке практически не меняется и составляет 83.9 отн. % Pb + 16.1 отн. % Mn. Следовательно, при совместном испарении включение PbO в оксидный слой происходит предпочтительно по сравнению с отдельным испарением. Поскольку он является более активным хемостимулятором, нежели  $MnO$ , то его увеличенное

содержание в оксидных пленках на поверхности GaAs при совместном испарении по сравнению с отдельным и можно трактовать как положительный вклад твердофазных взаимодействий в суммарный отрицательный нелинейный эффект воздействия композиций PbO + MnO на процесс термического оксидирования GaAs.



**Рис. 16.** Зависимости толщины оксидной пленки (а) и относительной интегральной толщины (b) на GaAs от состава композиции оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+MnO при 560 °С, время 40 мин: 1 – совместное воздействие; 2 – пространственное разделение; 3 – рассчитанный вклад твердофазных взаимодействий

[Fig. 16. Dependence of the thickness of the oxide film (a) and relative integrated thickness (b) on GaAs from the composition of the oxides V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+MnO at 560 °C, time 40 min: 1 – mixture evaporation experiment, 2 – separate evaporations experiment, and 3 – calculated contribution from the gas-phase interaction between the chemostimulators]

Результаты термооксидирования GaAs под воздействием композиций V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ MnO (два оксида  $d$ -элемента, см. табл. 1) при их пространственном разделении, а также вклада твердофазных взаимодействий в общий нелинейный эффект (рис. 16b) показывают большее сходство с зависимостями, полученными для термического оксидирования GaAs под воздействием композиций PbO + MnO, и существенно отличаются от таковых для термооксидирования GaAs под воздействием композиций V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + MnO<sub>2</sub>. Вклад твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект является положительным по знаку, весьма незначителен по абсолютной величине и очень мало меняется с ростом температуры оксидирования.

Содержание хемостимуляторов в оксидной пленке на поверхности GaAs закономерно изменяется от состава композиции, под воздействием которой проходило оксидирование. Если в композициях соотношение меняется от 4:1 до 1:4 как для одного, так и для другого оксида, то в пленке на поверхности GaAs соотношение составляет от 62.5 отн. % V + 37.5 отн. % Mn, до 31.8 отн. % V + 69.2 отн. % Mn. В то же время при совместном испарении соотношение компонентов в оксидной пленке, полученной под действием композиций тех же составов, остается практически постоянным 1.6–1.7:1. Такое изменение режима испарения хемостимуляторов из единой композиции, очевидно, и является отражением наличия вклада твердофазных взаимодействий в суммарный нелинейный эффект зависимости толщины оксидной пленки на GaAs от состава композиции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ MnO.

Таким образом, взаимодействия между оксидами-хемостимуляторами, ответственные за установленные нелинейные эффекты, локализованы в твердой (композиция оксидов) и газовой фазах. При этом для большинства композиций вклад твердофазных взаимодействий положителен, а вклад взаимодействий в газовой фазе отрицателен и усилен по абсолютной величине. Во всех случаях, когда между компонентами-хемостимуляторами реализуются взаимодействия в твердой фазе (при их совместном введении), они стабилизируют в паровой фазе молекулярные оксидные формы хемостимулятора, обеспечивая тем самым положительный эффект. Если химические взаимодействия между компонентами отсутствуют (например, композиция Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), то и в газовой фазе никаких дополнительных взаимодействий, кроме диссоциативных, не наблюдается. Если же взаимодействия в твердой фазе возможны, но не очень ярко выраже-

ны (система  $PbO + Bi_2O_3$ ), то реализуется промежуточный вариант. Дополнительные агрегаты в паре не образуются, диссоциативные процессы преобладают, но сам процесс испарения стимулируется, общее давление пара несколько увеличивается.

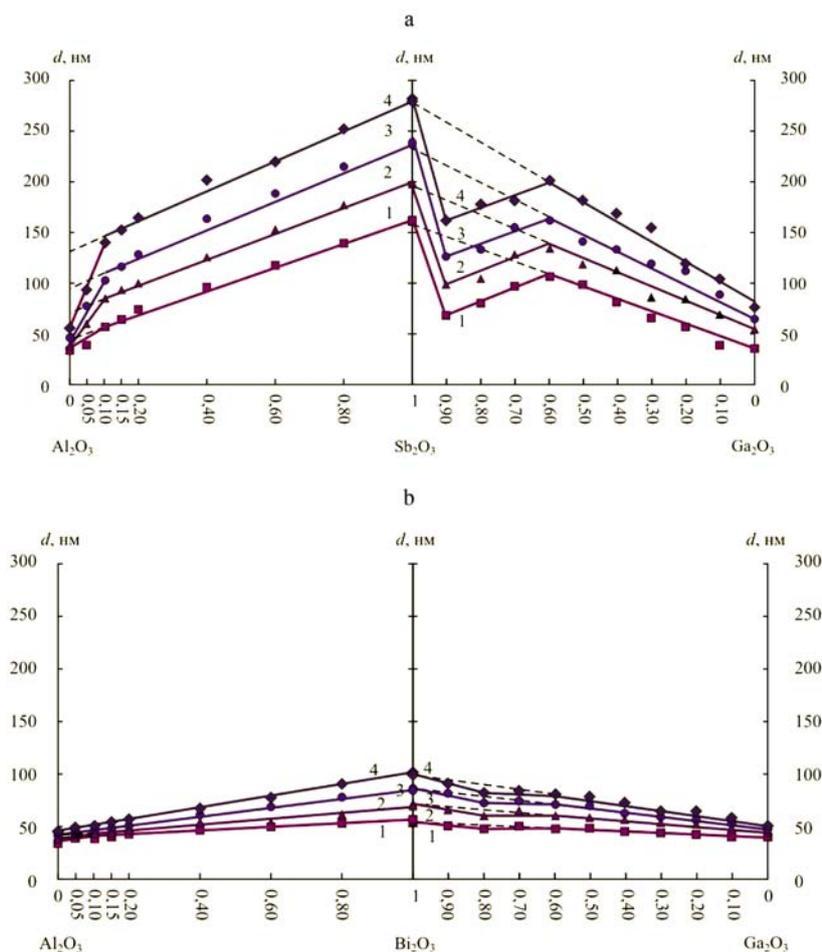
### ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА

Из рассмотренных вариантов взаимоотношений хемостимуляторов и оксидируемой полупроводниковой подложки (см. рис. 2) помимо варианта (а) наиболее реализуемым является вариант (д). Для его достижения необходимо, чтобы один из оксидов композиции был неспособен передавать кислород компонентам подложки (фактически не являлся хемостимулятором) и был достаточно химически инертным, чтобы не взаимодействовать

с оксидом-хемостимулятором композиции. В случае полупроводника GaAs очевидным оксидом, не проявляющим хемостимулирующие свойства, является  $Ga_2O_3$ , поскольку именно он термодинамически наиболее стабилен и образуется в процессе собственного термоокисления GaAs. В качестве второго компонента композиции могут выступать такие хорошо исследованные хемостимуляторы, как  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$ .

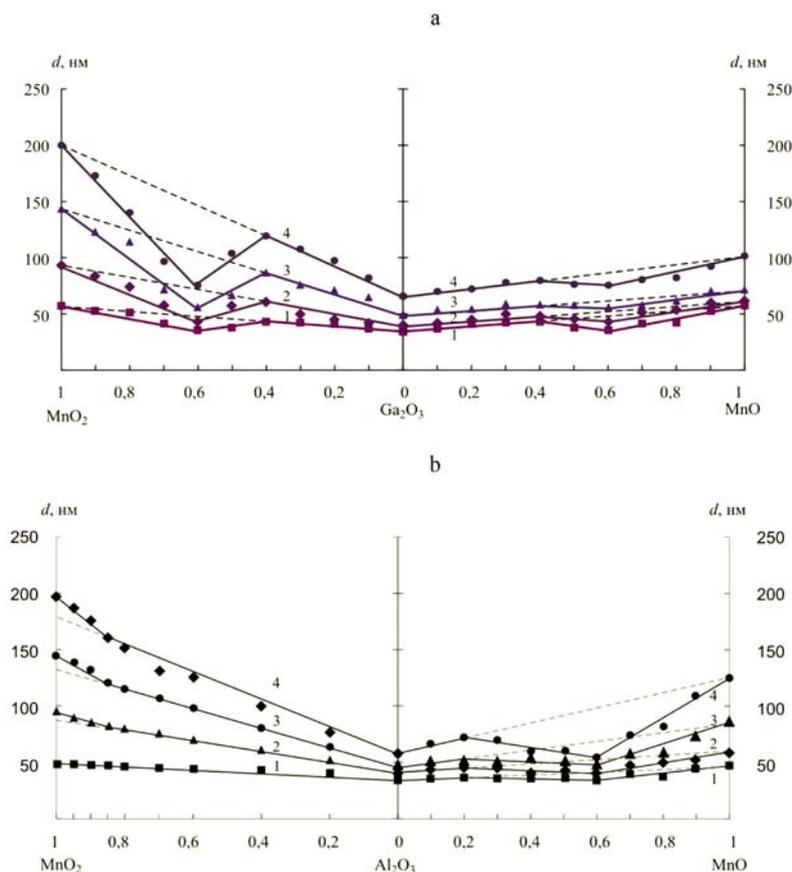
Полученные в работах [32–38] зависимости толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиции оксид-хемостимулятор+инертный компонент (для перечисленных выше оксидов) представлены на рис. 17–19.

Для композиции  $Sb_2O_3 + Ga_2O_3$  максимальное отрицательное отклонение от аддитивности имеет место в области малых концентраций (10 мол. %)  $Ga_2O_3$  (рис. 17а). При дальнейшем увеличении его содержания в композиции это отрицательное откло-



**Рис. 17.** Зависимость толщины  $d$  оксидной пленки на GaAs от состава композиций  $Sb_2O_3$  (а) и  $Bi_2O_3$  (б) с инертными компонентами  $Ga_2O_3$  и  $Al_2O_3$  при 530 °С и продолжительности окисления: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 минут

[Fig. 17. Dependence of the thickness  $d$  of the oxide film on GaAs on the composition of  $Sb_2O_3$  (a) and  $Bi_2O_3$  (b) compositions with inert components  $Ga_2O_3$  and  $Al_2O_3$  at 530 °C and oxidation times: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 min]



**Рис. 18.** Зависимость толщины  $d$  оксидной пленки на GaAs от состава композиций  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}$  с инертными компонентами  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (a) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) при  $530^\circ\text{C}$  и продолжительности оксидирования: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 минут

**[Fig. 18.** Dependence of the oxide film thickness  $d$  on GaAs on the composition of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnO}$  compositions with inert components  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (a) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) at  $530^\circ\text{C}$  and oxidation times: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 min]

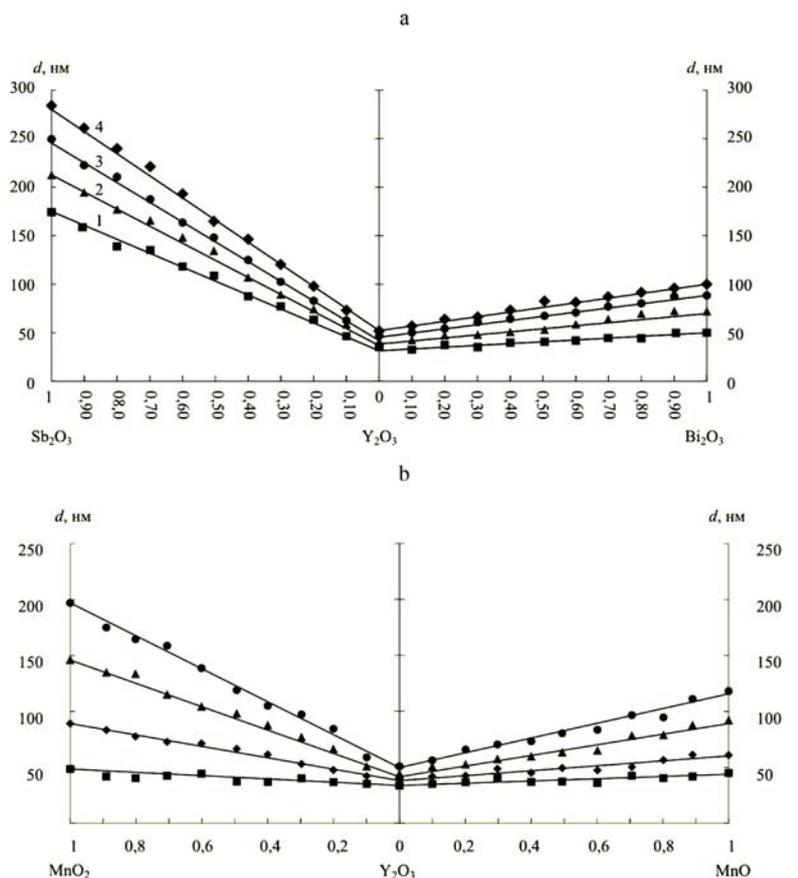
нение уменьшается и, начиная с 40 мол. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , наблюдается аддитивная зависимость. При этом точки на ординате  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  соответствуют собственному оксидированию GaAs. Экстраполяция аддитивных прямых к ординате  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  дает результаты, фактически совпадающие с данными для оксидирования GaAs при индивидуальном хемостимулирующем воздействии  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Для композиции  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$  имеет место аналогичная картина – отрицательное отклонение от аддитивности при небольшом содержании (10–20 мол. %) оксида галлия (рис. 17b), исчезающее при 40 мол. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Процессы термооксидирования GaAs под воздействием композиций  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}$  с инертным компонентом  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  отражают иную ситуацию. Добавление  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  как к  $\text{MnO}_2$ , так и к  $\text{MnO}$  сильно снижает темп прироста толщины оксидного слоя, тормозя хемостимулирующее действие оксида марганца (II), с минимумом в области 40 %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 18a). Дальнейшее увеличение содержания инертного ком-

понента в композиции приводит к уменьшению отрицательного отклонения, и в области составов 100–60 %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  отмечается линейная зависимость толщины оксидной пленки от состава композиции. При этом, по-прежнему, точки на ординате  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  соответствуют собственному оксидированию GaAs в отсутствие хемостимулятора в данных условиях, а экстраполяция линейного участка прямых к ординатам  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}$  дает результаты, совпадающие с данными для оксидирования GaAs при индивидуальном воздействии хемостимуляторов.

Таким образом, композиции с участием оксида галлия в качестве инертного компонента не в полной мере отвечают варианту (d) на рис. 2, поскольку аддитивная зависимость толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиции оксидов имеет место только в некотором интервале составов.

Альтернативными кандидатами на роль инертных компонентов выступают оксиды алюминия и



**Рис. 19.** Зависимость толщины  $d$  оксидной пленки на GaAs от состава композиций инертного компонента  $Y_2O_3$  с оксидами-хемостимуляторами  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  (a),  $MnO_2$  и  $MnO$  (b) при  $530\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности оксидирования: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 минут

[Fig. 19. Dependence of the thickness  $d$  of the oxide film on GaAs on the composition of the inert component  $Y_2O_3$  with oxides-chemostimulators  $Sb_2O_3$  and  $Bi_2O_3$  (a),  $MnO_2$  and  $MnO$  (b) at  $530\text{ }^\circ\text{C}$  and oxidation times: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 min]

иттрия. Хотя они и не являются продуктами оксидирования поверхности подложки, тем не менее, они также не способны вступать в реакции транзитного взаимодействия и химически не взаимодействуют со вторым компонентом оксидной композиции (оксидом-хемостимулятором).

Для зависимостей, полученных под воздействием композиций  $Al_2O_3 + Sb_2O_3$  (рис. 17a), можно выделить линейный участок в пределах 10–100 мол. %  $Sb_2O_3$ , т. е. на основном протяжении оси составов. Однако экстраполяция прямых (1–4) к ординате  $Al_2O_3$  (пунктир на рис. 17a) дает завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным оксидированием GaAs в аналогичных условиях. Для процесса оксидирования арсенида галлия под воздействием композиций  $Al_2O_3 + Bi_2O_3$  (рис. 17b) в интервале времени 10–20 минут на протяжении составов 10–100 %  $Bi_2O_3$  также имеет место линейная зависимость толщины оксидного слоя от состава композиции.

Опять-таки, как и в предыдущем случае, экстраполяция линейной зависимости к ординате  $Al_2O_3$  дает несколько завышенные значения толщины оксидной пленки по сравнению с собственным оксидированием GaAs. На развитой же стадии процесса (время 30–40 мин) аддитивность наблюдается во всем концентрационном интервале композиций  $Al_2O_3 + Bi_2O_3$ .

Для композиции с участием  $MnO_2$  (рис. 18a) линейная зависимость сохраняется от чистого оксида алюминия (что аналогично собственному оксидированию) до 80 мол. %  $MnO_2$ , а экстраполяция к ординате диоксида марганца дает заниженные значения толщины по сравнению с оксидированием при индивидуальном хемостимулирующем воздействии  $MnO_2$ . При этом для малого времени (кривая 1) аддитивность наблюдается во всем интервале составов, а с увеличением времени процесса отрицательное отклонение от аддитивности выражено все интенсивнее.

Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава для композиций MnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 18b) в небольшом интервале составов является линейной, однако при добавлении инертного компонента к MnO происходит ослабление хемостимулирующего действия оксида марганца (II), и в области 60 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет место отклонение от аддитивной прямой. При увеличении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в композиции это отрицательное отклонение уменьшается и, начиная с 20 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, зависимость становится аддитивной.

Для процессов оксидирования арсенида галлия под воздействием композиций Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub> экспериментально получена аддитивная линейная зависимость во всем концентрационном интервале составов (рис. 19). При этом точки на ординате Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствуют собственному оксидированию GaAs в отсутствие хемостимулятора, т. е. действительно наблюдается аддитивная зависимость толщины оксидной пленки на поверхности GaAs от состава композиции инертный компонент+оксид-хемостимулятор. Следовательно, из трех оксидов-инертных компонентов только в случае композиций с участии

ем оксида иттрия действительно реализуется вариант (d) схемы, представленной на рис. 2.

Поскольку и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются химически инертными по отношению к оксидам-хемостимуляторам, то, очевидно, причины отклонений от аддитивности следует отнести к нехимическому взаимному влиянию оксидов друг на друга. В качестве таких нехимических факторов могут выступать процессы спекания, влияющие на динамику испарения оксидов и эффективность их хемостимулирующего воздействия.

Определение площади удельной поверхности порошковых композиций и их компонентов (табл. 2) методом тепловой десорбции азота показало, что в области отрицательного отклонения происходит резкое снижение удельной поверхности; при отжиге композиций Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+хемостимулятор – в 1.7–6 раз по сравнению с исходной композицией. Для линейного интервала изменение удельной поверхности не столь значительно (~ в 1.1–1.2 раза).

В области отрицательного отклонения (60–80 мол. % хемостимулятора) для композиций оксида марганца (II) с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аналогично системам

**Таблица 2.** Результаты исследования удельной поверхности композиций с инертными компонентами и индивидуальных оксидов методом БЭТ

[Table 2. Results of the study of the specific surface of compositions with inert components and individual oxides by the BET method]

Образец [Sample]	S <sub>уд</sub> <sup>0</sup> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>уд</sub> <sup>1</sup> , m <sup>2</sup> /g	Образец [Sample]	S <sub>уд</sub> <sup>0</sup> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>уд</sub> <sup>1</sup> , m <sup>2</sup> /g
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.68	8.66	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	65.88	64.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.25	104.51	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	5.54	4.54
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.14	9.13	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	9.88	9.03
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.94	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.6</sub>	9.01	4.50
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	0.93	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.2</sub>	8.85	8.67
MnO	5.94	5.81	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub>	74.48	74.14
MnO <sub>2</sub>	10.78	10.75	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.2</sub>	29.89	25.56
(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	7.62	1.27	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.8</sub>	10.58	10.34
(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	6.93	5.55	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.2</sub>	9.98	9.75
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	19.37	18.94	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> (MnO) <sub>0.6</sub>	5.26	2.27
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	64.09	64.16	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (MnO) <sub>0.2</sub>	6.38	6.20
(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	4.48	3.51	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.6</sub>	26.35	25.34
(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	8.16	8.07	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.6</sub> (MnO <sub>2</sub> ) <sub>0.4</sub>	48.72	24.58
(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	7.34	1.87	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (MnO) <sub>0.2</sub>	8.04	7.95
(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>	7.32	6.88	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (MnO) <sub>0.8</sub>	6.43	6.32
(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub>	20.04	19.54			

S<sub>уд</sub><sup>0</sup> – удельная поверхность неотожженных образцов; S<sub>уд</sub><sup>1</sup> – удельная поверхность после десятиминутного отжига при температуре 530 °C

S<sub>уд</sub><sup>0</sup> – specific surface of unannealed samples; S<sub>уд</sub><sup>1</sup> – specific surface after ten minutes of annealing at 530 °C

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ +хемостимулятор, происходит изменение удельной поверхности ( $\sim$  в 2 раза). При отжиге всех композиций с участием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  резкого изменения площади удельной поверхности практически не наблюдается ( $\sim 1.1$ – $1.2$  раза).

Термогравиметрические исследования в сочетании с данными РФА показали, что в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяются температурный диапазон и характер превращений хемостимуляторов. Индивидуальный  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и этот же оксид, находящийся в композициях с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , в интервале температур до  $650^\circ\text{C}$  не испытывают никаких изменений, а в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале  $460$ – $550^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический эффект, что интерпретировано, с учетом данных РФА, как переход в  $\text{BiO}$ . Для индивидуального  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и его композиций с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при нагревании на воздухе в интервале  $460$ – $550^\circ\text{C}$  зафиксирован экзотермический эффект, что обусловлено окислением до  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (РФА). В присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $460$ – $510^\circ\text{C}$  отмечен небольшой экзотермический эффект (окисление до  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , РФА), с последующим эндотермическим эффектом в интервале температур  $510$ – $580^\circ\text{C}$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$ , РФА).  $\text{MnO}_2$  при  $618$ – $675^\circ\text{C}$  претерпевает диссоциативный распад до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а в композиции с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается двухэтапная потеря массы при более низких температурах ( $480$ – $567$  и  $567$ – $618^\circ\text{C}$ ), характеризующая частичную более глубокую диссоциацию  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  (РФА). Оксид марганца (II) при  $300$ – $400^\circ\text{C}$  превращается в  $\text{MnO}_2$ , который затем при  $480$ – $567^\circ\text{C}$  переходит в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композициях с  $\text{MnO}$  приводит к интенсификации превращений  $\text{MnO}$  в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (РФА;  $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

Аддитивность совместного воздействия и отклонения от нее качественно подтверждаются данными элементного анализа полученных оксидных слоев (ЛРСМА). Определение содержания элементов-хемостимуляторов в полученных пленках в сравнении с их содержанием в композициях с инертным компонентом показало, что для композиций с участием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  относительное содержание элемента-хемостимулятора в пленках совпадает с его содержанием в исходной композиции во всем интервале составов. При отклонениях же от аддитивности содержание этих элементов больше ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) или ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{MnO}_2$ ) меньше ожидаемого.

Таким образом, добавки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  к хемостимуляторам интенсифицируют процесс их спекания, что

негативно влияет на динамику испарения и существенно снижает хемостимулирующую активность. В присутствии же  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется режим собственных превращений хемостимуляторов ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ). Эти изменения в поведении оксидов в присутствии инертного оксида алюминия приводят, в конечном счете, к изменению характера их хемостимулирующего воздействия на термоокисление  $\text{GaAs}$ .

Для композиций с оксидом иттрия наблюдается аддитивная зависимость от состава композиции не только толщины оксидной пленки на поверхности полупроводника, но и содержания хемостимулирующего компонента в пленке, причем не только для  $\text{GaAs}$ , но и для  $\text{InP}$  [39, 40], что позволяет проводить тонкое регулирование состава, структуры, а, следовательно, и свойств тонких пленок на поверхности арсенида галлия и фосфида индия.

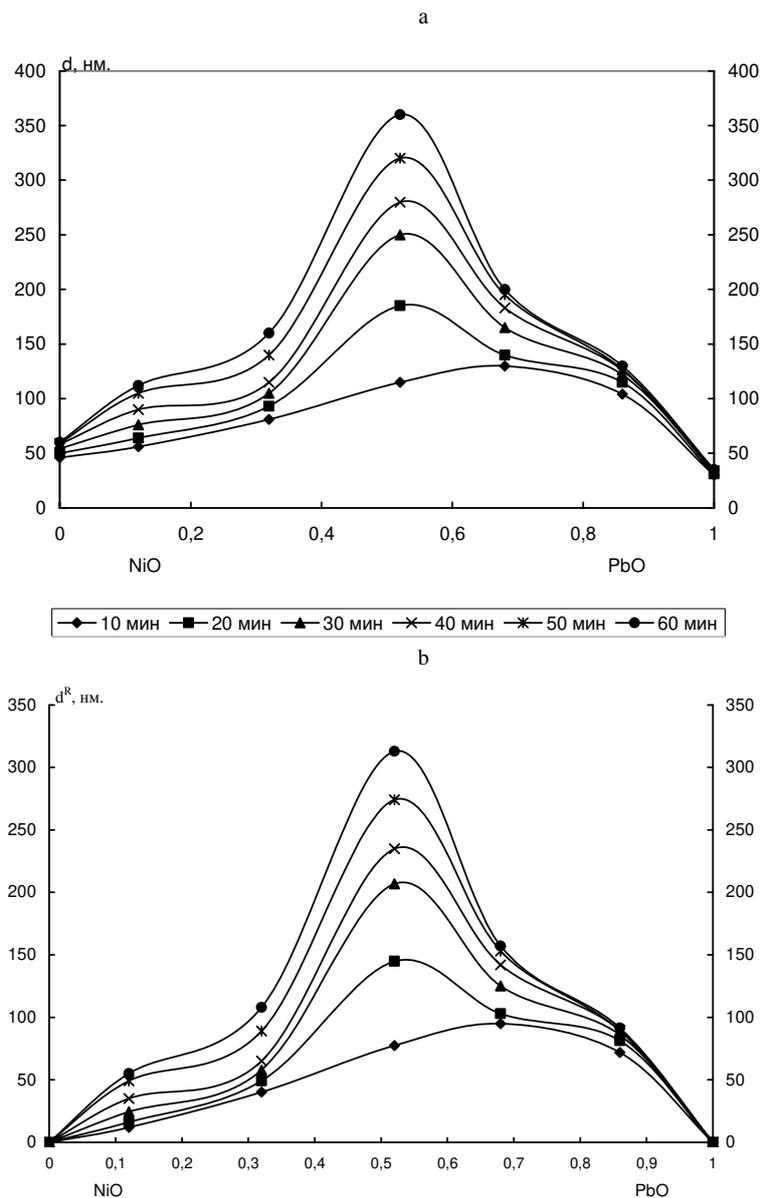
#### ПРОЦЕСС ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ $\text{InP}$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ И ВВОДИМЫХ ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ

Нелинейные эффекты, при совместном воздействии хемостимуляторов – это достаточно общее явление, не зависящее ни от природы полупроводниковой подложки (в данном случае арсенид галлия или фосфид индия), ни от способа введения композиции хемостимуляторов в систему: через газовую фазу способом 1 или непосредственно на полупроводник с образованием гетероструктуры ((композиция хемостимуляторов)/полупроводник) способом 2 (по классификации из [11]).

В работах [41–45] исследован процесс термоокисления гетероструктур ( $\text{NiO} + \text{PbO}$ )/ $\text{InP}$  и ( $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{PbO}$ )/ $\text{InP}$ . В первом случае композиция хемостимуляторов представляет собой оксиды, действующие на процесс термоокисления  $\text{InP}$  по транзитному механизму, во втором же один из оксидов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) оказывает влияние по каталитическому механизму [46].

На рис. 20 и 21 представлены зависимости толщины ( $d$ ) и относительной интегральной толщины ( $d^R$ ) оксидной пленки на поверхности фосфида индия от состава оксидной композиции хемостимуляторов  $\text{NiO} + \text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{PbO}$ .

Анализ зависимостей толщины ( $d$ ) и относительной интегральной толщины ( $d^R$ ) от состава оксидной композиции хемостимуляторов позволяет констатировать, что активирующее действие композиций  $\text{NiO} + \text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{PbO}$  не подчиняется



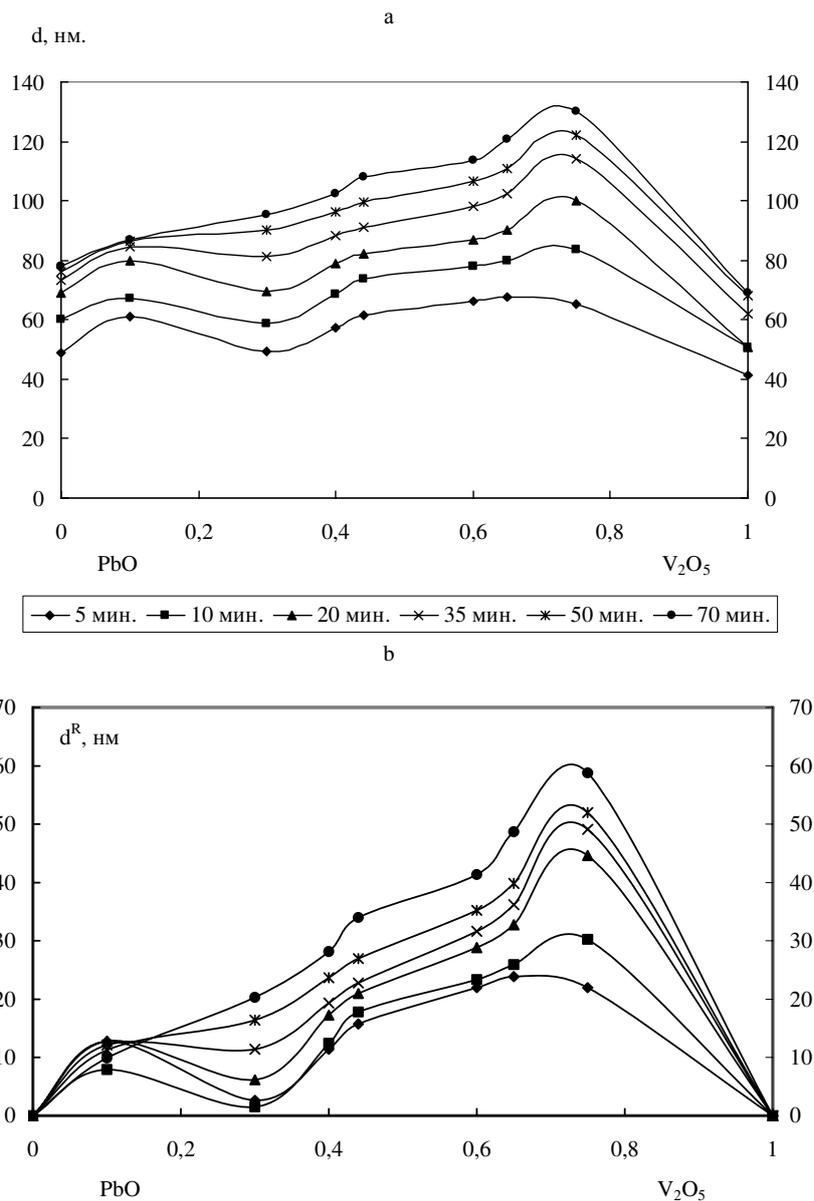
**Рис. 20.** Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности InP от состава композиции оксидов-хемостимуляторов NiO и PbO (a) и относительной интегральной толщины оксидной пленки (b)  
**[Fig. 20.** Dependence of the thickness of the oxide film on the surface of the InP composition the composition of the oxides-chemostimulators NiO and PbO (a) and relative integral thickness of the oxide film (b)]

закону аддитивности. В системе наблюдается существенная нелинейность совместного воздействия оксидов, и достигаемая толщина сформированной пленки оказывается всегда больше ожидаемой в предположении независимого параллельного активирующего действия.

Для композиции NiO+PbO при общем положительном отклонении от аддитивности воздействие оксидов NiO и PbO друг на друга различно. Имеет место ярко выраженный максимум при содержании PbO, равном 52 мол. %. Он хорошо локализован по

составу и монотонно усиливается с ростом времени. Такое его поведение авторы связывают с ростом степени превращения компонентов в процессе взаимодействия между хемостимуляторами.

Для композиции  $V_2O_5+PbO$  также имеет место экстремальная зависимость толщины оксидной пленки на поверхности InP от состава оксидной композиции. Для всех времен термоокисления наиболее яркий эффект взаимного влияния оксидов зафиксирован при содержании 75 мол. %  $V_2O_5$  и усиливается с ростом времени окисления.



**Рис. 21.** Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности InP от состава композиции оксидов-хемостимуляторов PbO и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) и концентрационная зависимость относительной интегральной толщины оксидной пленки (b) [Fig. 21. Dependence of the thickness of the oxide film on the surface of the InP from the composition of oxides-chemostimulators PbO and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) and concentration dependence of the relative integral of the thickness of the oxide film (b)]

ния. Однако с увеличением температуры, при общем положительном характере, отклонение от аддитивной прямой уменьшается, что может быть следствием усиления взаимного влияния оксидов и их связывания.

Исследование термоокисидирования гетероструктур (NiO + PbO)/InP и (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + PbO)/InP позволило не только подтвердить общность явления неаддитивности совместного действия хемостимуляторов на процесс термоокисидирования полупроводников, но и получить на их основе покры-

тия с лучшими диэлектрическими свойствами по сравнению с собственным термоокисидированием InP, при более щадящем температурном режиме и за меньшее время (наличие положительных отклонений от аддитивности).

Поскольку при окисидировании гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + PbO)/InP, содержащих оксид-катализатор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксид-транзистор PbO (введение хемостимуляторов методом 2 [11]), установлена смена механизмов хемостимулированного окисидирования полупроводника с каталитического на транзитный

[43], в [47] была рассмотрена возможность реализации аналогичных закономерностей при оксидировании фосфида индия под воздействием композиции оксидов, вводимой через газовую фазу (метод 1 [11]).

При малом времени оксидирования (10 мин) имеет место практически аддитивная зависимость толщины пленки от состава во всем интервале составов композиции оксидов-хемостимуляторов, за исключением состава 20 %  $V_2O_5$ , для которого с ростом времени термооксидирования нарастает отрицательное отклонение (рис. 22).

В целом с ростом времени термооксидирования проявляется нелинейный характер зависимости толщины оксидной пленки от состава композиции хемостимуляторов: в интервале составов от 30 % до 80 %  $V_2O_5$  имеет место положительное отклонение от аддитивной прямой, сменяющееся на отрицательное на окончательном этапе оксидирования (40 мин), особенно ярко выраженное для составов с максимальным содержанием оксида ванадия.

При этом даже в случае отрицательного отклонения от аддитивности, наблюдается ускоренное формирование оксидной пленки по сравнению с эталоном (собственное термооксидирование InP в отсутствие хемостимуляторов).

По данным РФА и ЛРСМА было установлено, что пленки в основном состоят из  $In_2O_3$ , а также включают в себя различные оксиды ванадия и марганца. При добавлении к более эффективному хемостимулятору  $V_2O_5$  менее эффективного  $MnO_2$  толщина оксидной пленки на InP уменьшается (рис. 22), однако происходит это с отклонением от

аддитивности. Общий характер отклонения от аддитивности – отрицательный. При этом имеет место достаточно четко выраженная зависимость отклонения от аддитивности от состава композиции и времени термооксидирования. При минимальном времени термооксидирования, на неразвитой стадии процесса, отклонение от аддитивности минимально. С увеличением времени термооксидирования отрицательное отклонение от аддитивности для большинства составов становится выражено более явно.

Наблюдаемые отклонения от аддитивности можно трактовать как результат взаимного влияния друг на друга хемостимуляторов в исходной композиции, меняющего характер их термопревращений. Индивидуальный оксид  $V_2O_5$  претерпевает превращение по схеме  $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3$ . Для оксида марганца обнаружены  $MnO_2$  и  $Mn_2O_3$ , то есть происходит переход  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ , что и приводит, наряду с включением хемостимуляторов в оксидную пленку на поверхности InP, к наблюдаемым нелинейным эффектам зависимости толщины оксидной пленки от состава композиции  $V_2O_5 + MnO_2$ .

Полученные в [47] результаты подтверждают данные, приведенные выше для термооксидирования GaAs, о нелинейности совместного воздействия хемостимуляторов (при наличии взаимодействий между ними) на термооксидирование полупроводников.

В [48] было установлено, что термооксидирование гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  протекает по синхронному каталитическому механизму и процесс

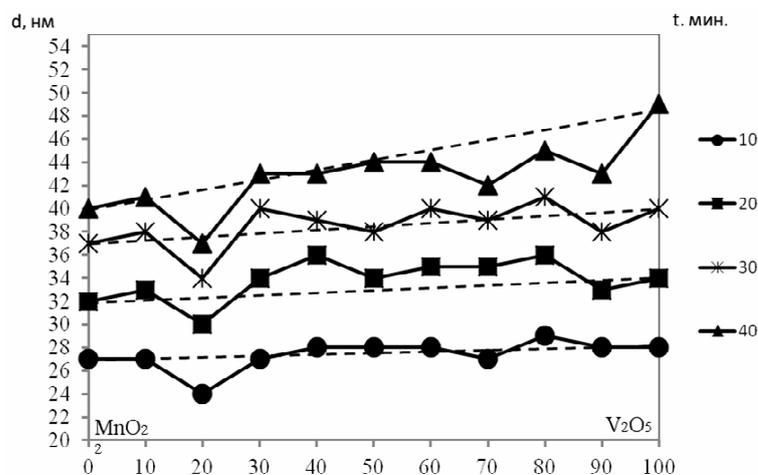


Рис. 22. Зависимость толщины  $d$  оксидной пленки, выращенной на InP при 530 °C за 10–40 мин, от состава композиции  $V_2O_5 + MnO_2$ , вводимой через газовую фазу

[Fig. 22. Dependence of the thickness  $d$  of the oxide film on InP at 530 °C for 10–40 min, on the composition of  $V_2O_5 + MnO_2$  introduced through the gas phase]

характеризуется значительным (на порядок) снижением эффективной энергии активации (ЭЭА) по сравнению с собственным оксидированием InP: с ~270 кДж/моль до ~30 кДж/моль. При термооксидировании же гетероструктур (90 %  $V_2O_5$  + 10 %  $MnO_2$ )/InP с добавлением всего 10 % оксида марганца к пентаоксиду ванадия имеет место радикальное изменение кинетики процесса – величина показателя *n* степенного уравнения [48] значительно меньше 0.5, что свидетельствует о том, что определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА, рассчитанное на основании аррениусовской зависимости усредненной константы скорости, также типично для реакции твердое-твердое без каталитического эффекта.

Основная роль оксида марганца как хемостимулятора, действующего по транзитному механизму, заключается в удержании в растущей пленке фосфора с последующим образованием фосфата индия. Этот факт благоприятно сказывается как на морфологии поверхности пленки, так и на ее электрофизических свойствах.

На основании всех изложенных выше результатов можно утверждать, что присутствие в системе композиций хемостимуляторов оказывает решающее влияние на процесс термооксидирования InP и GaAs, независимо от способа их введения в нее (способ 1 и способ 2 [43]). Композиции хемостимуляторов, радикально влияя на механизм оксидирования InP и GaAs, состав и структуру образующихся на их поверхности пленок, позволяют оказывать целенаправленное воздействие и на их свойства (одно из которых рассмотрено в следующем пункте).

**ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs, ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ХЕОСТИМУЛЯТОРОВ, ВВОДИМЫХ ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ**

В предыдущем разделе уже говорилось о положительном действии композиций оксидов-хемостимуляторов на функциональные свойства пленок, получаемых на поверхности полупроводников. В работах [49, 50] рассмотрена возможность использования выращенных под воздействием композиций хемостимуляторов тонких пленок в качестве твердотельного элемента газовых сенсоров. Исследуемыми газами являлись аммиак и угарный газ (рис. 23, 24).

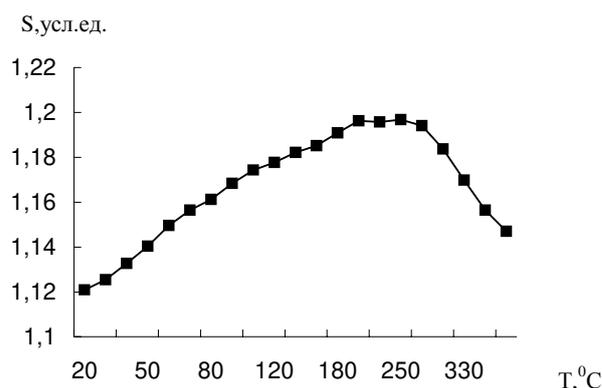
Для обоих исследованных случаев полученные пленки обладают удовлетворительными газочувствительными свойствами, и имеет место экстремальная зависимость газовой чувствительности от температуры. Но при этом для пленок, синтезированных под воздействием композиций  $V_2O_5$  +  $Sb_2O_3$ , максимальная газовая чувствительность достигается при более низкой температуре (200 °C вместо 230-250 °C), что, с одной стороны, снижает энергопотребление потенциального газового сенсора, а с другой – позволяет адсорбированным на поверхности пленки молекулам активно вступать в химические реакции. При этом сама ее величина несколько возрастает от 1.20 до 1.31 (для аммиака).

Общей тенденцией полученных результатов является более высокая чувствительность всех пленок к аммиаку по сравнению с угарным газом.

Для пленок, выращенных под воздействием композиций PbO +  $Bi_2O_3$ , были установлены температурные зависимости концентрации и подвижности свободных носителей заряда в оксидных пленках на поверхности GaAs.

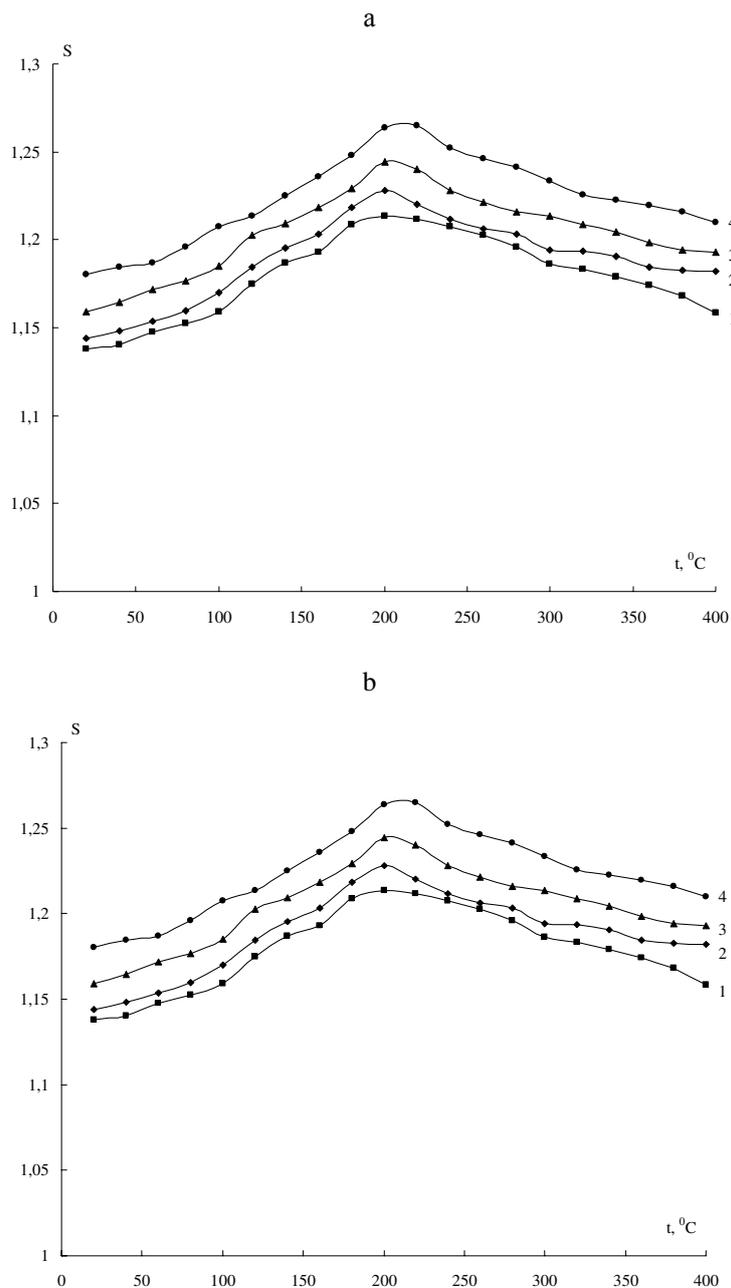
Эти результаты показывают, что проводимость пленок, сформированных термооксидированием GaAs, определяется увеличением концентрации носителей заряда с ростом температуры, тогда как подвижность меняется незначительно.

Исходя из этого, можно сделать определенные выводы о механизме газовой чувствительности выращенных на поверхности GaAs тонких пленок. Вакансии кислорода в растущих оксид-



**Рис. 23.** Зависимость газовой чувствительности от температуры тонких пленок, полученных под воздействием композиции 50 % PbO + 50 %  $Bi_2O_3$  в парах аммиака

[Fig. 23. Dependence of gas sensitivity on the temperature of thin films obtained under the influence of 50% PbO + 50%  $Bi_2O_3$  composition in ammonia vapors]



**Рис. 24.** Температурная зависимость газовой чувствительности пленок на поверхности GaAs, полученных под воздействием композиций  $V_2O_5+Sb_2O_3$  разного состава, в присутствии CO (a) и  $NH_3$  (b): 1 – 80 %  $V_2O_5$  + 20 %  $Sb_2O_3$ ; 2 – 60 %  $V_2O_5$  + 40 %  $Sb_2O_3$ ; 3 – 40 %  $V_2O_5$  + 60 %  $Sb_2O_3$ ; 4 – 20 %  $V_2O_5$  + 80 %  $Sb_2O_3$   
**[Fig. 24.** Temperature dependences of gas sensitivity for the films on the surface GaAs caused by the influence of the compositions of  $V_2O_5+Sb_2O_3$  different composition, in the presence of CO (a) and  $NH_3$  (b): 1 – 80 %  $V_2O_5$  + 20 %  $Sb_2O_3$ ; 2 – 60 %  $V_2O_5$  + 40 %  $Sb_2O_3$ ; 3 – 40 %  $V_2O_5$  + 60 %  $Sb_2O_3$ ; 4 – 20 %  $V_2O_5$  + 80 %  $Sb_2O_3$ ]

ных пленках служат центрами для хемосорбции атмосферного кислорода, что обеспечивает установленный в работе *n*-тип их проводимости. При помещении пленок в атмосферу аммиака определяемый газ вытесняет химически связанный кислород и при этом окисляется. В ходе этой реакции высвобождаются электроны, что приводит к увели-

чению электропроводности оксидной пленки или к уменьшению сопротивления, пропорционально количеству газа.

Важным фактором, влияющим на газочувствительные свойства пленки, является степень ее легирования используемым хемостимулятором. В связи с этим представляется интересным исследование

газочувствительных свойств пленок, полученных под воздействием композиций, в которых один из компонентов является инертным (особенно хорошие результаты были, как показано выше, достигнуты для композиций с участием оксида иттрия). Использование инертного компонента позволяет управлять составом тонкой пленки, растущей на поверхности полупроводника, а, следовательно, и величиной газового отклика таких пленок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закономерности, полученные при исследовании процессов термического оксидирования GaAs и InP под воздействием бинарных оксидных композиций, можно обобщить следующим образом: если оба оксида композиции обладают хемостимулирующим действием, то, независимо от способа введения композиции в окислительную среду и от выбора полупроводниковой подложки, будут наблюдаться различные по характеру нелинейные эффекты зависимости толщины оксидной пленки на поверхности полупроводника от состава композиции хемостимуляторов. Взаимное влияние хемостимуляторов, приводящее к отклонениям от аддитивной

зависимости при введении их через газовую фазу, локализовано в твердой и газовой фазах, а на поверхности полупроводника пренебрежимо мало. В случае использования композиций с участием инертного компонента становится возможным получить аддитивную зависимость толщины оксидной пленки на поверхности полупроводника от состава композиции оксид-хемостимулятор + инертный компонент во всем интервале составов композиции. Использование композиций хемостимулятор+хемостимулятор и хемостимулятор+инертный компонент позволяет целенаправленно модифицировать свойства оксидных пленок на поверхности GaAs и InP с целью повышения их функциональности (электрофизические свойства, морфология поверхности, газочувствительные свойства).

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

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № №18-03-00354\_a*

## NONLINEAR EFFECTS OF OXIDES OF *p*- AND *d*-ELEMENTS' COACTIONS IN FORMATION OF THIN FILMS ON THE GaAs AND InP SURFACES OVERVIEW

© 2018 V. F. Kostyukov, I. Ya. Mittova, E. V. Tomina, B. V. Sladkoptsev, A. S. Parshina, D. S. Balasheva

*©Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: vc@chem.vsu.ru*

Received 03.09.2018

**Abstract.** The thermal oxidation process of gallium arsenide and indium phosphide under the influence of binary oxides compositions has been studied (chemostimulator+chemostimulator and chemostimulator+inert component). Oxides-chemostimulators were oxides of *p*- and *d*-elements' (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, CrO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO), inerts components were – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The nonlinear effects of the oxide film thickness on the GaAs and InP surfaces from the compositions oxides-chemostimulators have been studied and interpreted. Nonlinear effects are characterized by different signs of deviation from the additive straight – negative, positive and alternating. There is a clear correlation between the existence of acid-base and oxidation-reduction interactions in the compositions chemostimulators and nonlinear effect's sign. If there is acid-base and oxidation-reduction interactions between the compositions of the oxides, then a positive nonlinear effect will be observed, increasing with growing time and temperature of oxidation. With the weakening of acid-base and oxidation-reduction interactions, a positive deviation from additive function is replaced by alternating signs. In case of the complete absence of interaction between the oxides in the composition, there is a negative deviation from additive function, increasing with growing time and temperature of oxidation. The possibility of obtaining the additive function for the entire range of compositions action of

the oxide film thickness on the GaAs surfaces from the compositions oxide-chemostimulator+inert component has been proven (inert component –  $Y_2O_3$ ). The study of GaAs thermal oxidation under the influence of  $Sb_2O_3 + Ga_2O_3$  compositions showed a significant negative departure of the oxide film thickness from the additive line for low  $Ga_2O_3$  concentrations. When the  $Ga_2O_3$  concentration in the compositions was higher than 40 mol %, the oxide film thickness grown on GaAs was an additive function of the activator composition. The nonlinear effects observed were caused by the influence of small  $Ga_2O_3$  additions on the vaporization dynamics of antimony oxide through the enhancement of  $Sb_2O_3$  sintering during the experiment. The spation localization of binding interactions between oxides-chemostimulators was revealed, which leads to the nonlinear effects. The solid-phase interactions enhance the chemostimulating activities of both oxides (a positive nonlinear effect takes place). The gas-phase interactions cause a marked negative deviation from the additive chemical stimulation effect. The solid-phase interactions between the chemostimulators (during the evaporation of their mixtures) somewhat extend the lifetime of molecular oxide species in the vapor, giving rise to a positive thermal oxidation effect. The gas-phase interactions between the (chemostimulators are mainly dissociative). They reduce the chemostimulating effect and make a negative contribution to the nonlinear effects. The thin films of the GaAs and InP surfaces synthesized using this method have better electrophysical properties and exhibit a gas-sensitive response in a reducing gases atmosphere.

**Keywords:** gallium arsenide, indium phosphide, thermal oxidation, chemostimulators, nanoscale films, nonlinear effects, heterostructures, gas sensitivity.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/625>

#### ACKNOWLEDGMENTS

*The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>*

*The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No. №18-03-00354\_a).*

#### REFERENCES

- Mittova I. Ya., Vasil'eva V. V., Terehov V. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1988, vol. 24, no. 12, pp. 1941–1944. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Semenov V. N., Terexhov V. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 6, pp. 908–911. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 9, pp. 1829–1832. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1990, vol. 26, no. 10, pp. 2013–2016. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 12, pp. 2488–2490. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Malyshev O. M. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 5, pp. 2041–2044. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Koljukaeva I. A. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 12, pp. 1954–1958. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Soshnikov V. V. *Doklady chemistry* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1997, vol. 354, no. 3, pp. 343–345. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Soshnikov V. V., Kashkarov V. M., Pshestanchik V. R. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1999, vol. 35, no. 1, pp. 13–16. (in Russ.)
- Mittova I. Ya. *Vestnik VGU. Serija: Himija, biologija* [Bulletin of the VSU. Series: Chemistry, Biology], 2000, no. 2, pp. 5–12. (in Russ.)
- Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 9, pp. 874–881. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168514090088>
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F. *Doklady chemistry* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1996, vol. 349, no. 5, pp. 641–643. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Konstantinov A. E. *Poverhnost'* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 1996, no. 8, pp. 17–22. (in Russ.)
- Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1997, vol. 42, no. 2, pp. 182–186. (in Russ.)

15. Mittova I. Ya., Kostryukov V. F., Pshestanchik V. R., Kashkarov V. M., Prokin A. N. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, vol. 46, no. 5, pp. 723–727.
16. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F. *Doklady Chemistry*, 2001, vol. 378, no. 4–6, pp. 165–167. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1019238812687>
17. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 1998, no. 4, pp. 499–506.
18. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F. *Nelinejnye ehffekty v processah aktivirovannogo okisleniya GaAs* [Nonlinear effects in the activated oxidation of GaAs]. Voronezh, Izdatel'sko-poligraficheskij centr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2008, 160 p. (in Russ.)
19. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Pinyaeva O. A., Kostryukov V. F., Skorokhodova S. M. *Doklady Chemistry*, 2002, vol. 385, no. 4–6, pp. 212–214. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1019998719921>
20. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Pinyaeva O. A., Pukhova V. V., Skorokhodova S. M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 7, pp. 977–981.
21. Mittova I. Ya., Pukhova V. V., Pinyaeva O. A., Emelyanova A. A. *Russian Microelectronics*, 2001, vol. 30, no. 2, pp. 127–131. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009433927773>
22. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Donkareva I. A., Saratova A. Yu. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 49, no. 7, pp. 991–994.
23. Mittova I. Ya., Kostryukov V. F., Donkareva I. A., Pshestanchik V. R., Lopatin S. I., Saratova A. Yu. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 50, no. 6, pp. 869–873.
24. Mittova I. Ya., Kostryukov V. F. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 424–434. DOI: <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-3-424-434> Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume6/6-3/chemistry/paper12/>
25. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Donkareva I. A. *Doklady chemistry*, 2002, vol. 386, no. 4–6, pp. 258–260. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1020731005579>
26. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Donkareva I. A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 4, pp. 480–482.
27. Kostryukov V. F., Pshestanchik V. R., Donkareva I. A., Agapov B. L., Mittova I. Ya., Lopatin S. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 10, pp. 1498–1502. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023607100038>
28. Kostryukov V. F. *Condensed Matter and Interphase*, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 122–131. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_10\\_2\\_2008\\_005.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_10_2_2008_005.pdf) (in Russ.)
29. Mittova I. Ya., Kostryukov V. F., Pshestanchik V. R., Donkareva I. A., Agapov B. L. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 7, pp. 1018–1023. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608070085>
30. Kostryukov V. F., Donkareva I. A., Pshestanchik V. R., Agapov B. L., Mittova I. Ya., Lopatin S. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 8, pp. 1273–1277. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608080056>
31. Kazenas E. K. *Termodinamika isparenija oksidov* [Thermodynamics of Evaporation of Oxides], Moscow, LKI Publ., 2007, 474 p. (in Russ.)
32. Mittova I. Ya., Lopatin S. I., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Sergeeva A. V., Penskoi P. K. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 50, no. 10, pp. 1488–1491.
33. Penskoi P. K., Kostryukov V. F., Pshestanchik V. R., Mittova I. Ya., Kutsev S. V., Kuznetsova I. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 10, pp. 1564–1570. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023609100118>
34. Kozhevnikova T. V., Penskoi P. K., Kostryukov V. F., Mittova I. Ya., Kuznetsova I. V., Kutsev S. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 1857–1862. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610120077>
35. Penskoi P. K., Kostryukov V. F., Pshestanchik V. R., Mittova I. Ya. *Doklady Chemistry*, 2007, vol. 414, no. 2, pp. 152–154. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012500807060055>
36. Penskoi P. K., Pshestanchik V. R., Kostryukov V. F., Agapov B. L., Mittova I. Ya., Kuznetsova I. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 2, pp. 186–191. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11502-008-2006-0>
37. Penskoi P. K., Mittova I. Ya., Kostryukov V. F., Kononova E. Yu., Reutova E. A. *Condensed Matter and Interphase*, 2008, vol. 10, no. 3, pp. 236–243. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_10\\_3\\_2008\\_005.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_10_3_2008_005.pdf) (in Russ.)
38. Kozhevnikova T. V., Penskoi P. K., Kostryukov V. F., Mittova I. Ya., Agapov B. L., Kuznetsova I. V., Kutsev S. V. *Condensed Matter and Interphase*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 212–225. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_12\\_3\\_2010\\_003.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_3_2010_003.pdf) (in Russ.)
39. Kostryukov V. F., Mittova I. Ya. Patent RF, no. 2538415, 2015. (in Russ.)
40. Kostryukov V. F., Mittova I. Ya. Patent RF, no. 2632261, 2017. (in Russ.)
41. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Samsonov A. A., Lukin A. N., Simonov S. P. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 4, pp. 323–330. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0132-y>
42. Mittova I. Ya., Samsonov A. A. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 8, pp. 819–825. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168506080024>
43. Ievlev V. M., Mittova I. Ya., Samsonov A. A., Tomina E. V., Kashkarov V. M. *Doklady Chemistry*, 2007, vol. 417, no. 2, pp. 277–281. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012500807120014>
44. Samsonov A. A., Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lukin A. N., Valyukhov D. P. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511020154>

45. Mittova I. Ya., Shvets V. A., Tomina E. V., Samsonov A. A., Sladkopevtsev B. V., Tret'yakov N. N. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 10, pp. 963–970. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168513100075>

46. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A., Sladkopevtsev B. V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 116–138. (in Russ.)

47. Tretiakov N. N., Mittova I. Ya., Kozik V. V., Sladkopevtsev B. V., Kostryukov V. F., Studenikina Y. I. *Russian Physics Journal*, 2014, vol. 57, no. 7/2, pp. 186–191. (in Russ.)

48. Mittova I. Ya., Tret'yakov N. N., Kostryukov V. F., Sladkopevtsev B. V. *Russian Journal of General Chemistry*,

2015, vol. 85, no. 4, pp. 796–801. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363215040040>

49. Tret'yakov N. N., Shchedrina V. E., Sladkopevtsev B. V., Samsonov A. A., Mittova I. Ya. *Condensed Matter and Interphase*, 2016, vol. 18, no. 2, pp. 256–264. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/132/119> (in Russ.)

50. Kostryukov V. F., Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 5, pp. 479–483. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168515040056>

51. Kostryukov V. F., Mittova I. Ya., Dimitrenko A. A. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 451–456. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168517050132>

---

*Кострюков Виктор Федорович* – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208356; e-mail: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru)

*Миттова Ирина Яковлевна* – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208356, e-mail: [imittova@mail.ru](mailto:imittova@mail.ru)

*Томина Елена Викторовна* – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: [tomina-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru)

*Сладкопеев Борис Владимирович* – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: [dp-kmins@yandex.ru](mailto:dp-kmins@yandex.ru)

*Паршина Анна Сергеевна* – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: [anyuta\\_parshina@mail.ru](mailto:anyuta_parshina@mail.ru)

*Балашева Дарья Степановна* – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208356; e-mail: [balasheva.98@mail.ru](mailto:balasheva.98@mail.ru)

*Victor F. Kostryukov* – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru)

*Irina Y. Mittova* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: [imittova@mail.ru](mailto:imittova@mail.ru)

*Elena V. Tomina* – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: [tomina-e-v@yandex.ru](mailto:tomina-e-v@yandex.ru)

*Boris V. Sladkopevtsev* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (905) 6505334, e-mail: [dp-kmins@yandex.ru](mailto:dp-kmins@yandex.ru)

*Anna S. Parshina* – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: [anyuta\\_parshina@mail.ru](mailto:anyuta_parshina@mail.ru)

*Dar'ya S. Balasheva* – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: [balasheva.98@mail.ru](mailto:balasheva.98@mail.ru)

## МУЛЛИТ И ЕГО ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ОБЗОР

© 2018 Е. Г. Яроцкая, П. П. Федоров

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия  
e-mail: yar461@yandex.ru*

Поступила в редакцию 18.09.2018

**Аннотация.** Рассмотрена фазовая диаграмма системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Представлен обзор методов синтеза муллита, в т. ч., обжигом природных алюмосиликатов, из расплава методом Чохральского, методом Вернейля из геля, и твердофазным методом из шихты стехиометрического состава. По литературным данным установлено, что параметры ромбической решетки и габитус кристаллов муллита напрямую зависят от величины соотношения алюминия и кремния в исходной шихте, содержания примесей, способа термической обработки и формы введения в шихту исходных компонентов. На размер кристаллов муллита влияет наличие фторида алюминия в шихте, что при определенных соотношениях позволяет получать конечный продукт в виде вискерсов. Рассмотрено воздействие минерализаторов на выход муллита: фториды щелочных металлов его уменьшают, а сульфаты и хлориды увеличивают, а также влияют на вязкость и структуру расплава. С этой целью рассмотрены различные добавки и их влияние на характер синтеза, структуру и свойства. Выявлены структурные особенности кристаллической решетки муллита, влияющие на изоморфные замещения. Рассмотрена возможность получения изоморфно замещенных разновидностей муллитов. В работе приведены оптические характеристики изоморфно замещенных муллитов, содержащих *d*-элементы.

**Ключевые слова:** муллит, синтез, структура, габитус, вискерсы, изоморфные замещения.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626>

### ВВЕДЕНИЕ

Муллит – аналог очень редкого природного минерала, состоящего из оксидов алюминия и кремния, важнейший технический материал [1–41]. Это единственный алюмосиликат, устойчивый при высоких температурах, и одна из основных кристаллических фаз во многих керамических материалах, которая имеет, как правило, призматическую или изометрическую морфологию.

Муллит входит в состав высокоглиноземистых огнеупоров, фарфора, шамота и др. Монолитная керамика из муллита отличается химической устойчивостью к кислотам, щелочам и окислительным средам, обладает высокой стойкостью к износу и термоударам. Она применяется, в том числе, как субстрат для катализаторов и кремниевых солнечных батарей, в качестве подложки в электронике, компонента зубных протезов, как антибактериальный материал.

Наибольшую практическую ценность представляют нитевидные и игольчатые кристаллы мул-

лита [38–40]. Благодаря высоким армирующим свойствам этих кристаллов муллит используется в различных композиционных материалах на основе стекол, фарфора, керамики, полимеров [13–16]. Введение нитевидного муллита в стекломассу в количестве 0.1–1 % стимулирует кристаллообразование, и такая стеклокерамика обладает более высокими механическими и термическими свойствами, чем исходное стекло. Армирование иглами муллита корундовой керамики повышает ее стойкость к термоудару в 50–100 раз. Муллит применяется в качестве наполнителя при производстве электроизоляционных масс для высоковольтных высокочастотных кабелей. Муллит нашел применение при создании фторопластов и резин повышенной прочности и износостойкости. В последние годы привлекают внимание композиты из муллита и металлических сплавов [26, 27].

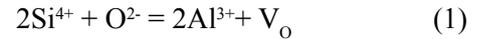
В то же время проблемы фазообразования в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , способы получения порошков муллита заданной granulometрии и формы частиц,

формирование керамики и композиционных материалов, возможность легирования муллита ставят важные фундаментальные вопросы в таких областях науки, как описание несоизмерных фаз в многомерной кристаллографии, теории фазовых переходов и понятия фазы, механизмах роста и образования кристаллов, а также теории изо- и гетеровалентного изоморфизма.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Основой всех структур силикатов является четверная координация кремния по отношению к кислороду. Атом кремния (ионный радиус  $\text{Si}^{4+}$  0.39 Å) и окружающие его четыре атома кислорода образуют прочно связанную группу  $\text{SiO}_4$  в виде тетраэдра, вершины которого приходятся на центры атомов кислорода, а атом кремния расположен в центре тетраэдра. Из-за близости размеров ионных радиусов алюминий (ионный радиус  $\text{Al}^{3+}$  0.57 Å) также может, наряду с октаэдрической, принимать и тетраэдрическую координацию с образованием тетраэдра  $\text{AlO}_4$ . В ромбической структуре силлиманита  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  присутствуют колонки из октаэдров  $\text{AlO}_6$ , соединенных ребрами. Эти колонки связаны между собой двойными лентами, состоящими из чередующихся тетраэдров со связанными вершинами  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  [42]. Кристаллическая структура муллита сходна со структурой силлиманита, но отличается от нее более или менее случайным распределением Al и Si в тетраэдрах и смещением атомов кислорода вокруг катионов. В структуре присутствует чередование тетраэдров. При этом

имеет место гетеровалентное изоморфное замещение по уравнению:



с образованием кислородных вакансий и формированием фазы переменного состава с общей формулой  $\text{Al}_2(\text{Al}_{2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ . Муллит можно рассматривать как фазу алюмосиликата, элементарная ячейка которого не содержит целого числа атомов кислорода со статистическими распределенными вакансиями. Стремление к упорядочению вызывает серию (т. н. «дьявольская лестница») фазовых переходов порядок–беспорядок с формированием, несоизмерных фаз [8, 10]. Наиболее устойчивыми и энергетически выгодными являются составы  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Параметры ромбической решетки муллита зависят от разных факторов: величины отношения Al/Si, содержания примесей, способа термической обработки. Габитус кристаллов муллита – удлиненно-призматический и игольчатый. Главные формы (001), (010), (100) и (110).

Фазовая диаграмма системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  изучалась многократно [17, 34], см. рис. 1. Фаза муллита имеет ширину около 3 мол. %, причем равновесный состав ее смещается при понижении температуры в область меньших содержаний алюминия. Температурная область термодинамической устойчивости фазы муллита 1890–932 °С. Силлиманит при 1200 °С разлагается на высокотемпературный муллит и  $\text{SiO}_2$ . Характер плавления муллита был предметом многочисленных дискуссий. Можно констатировать, что при нормальном давлении он

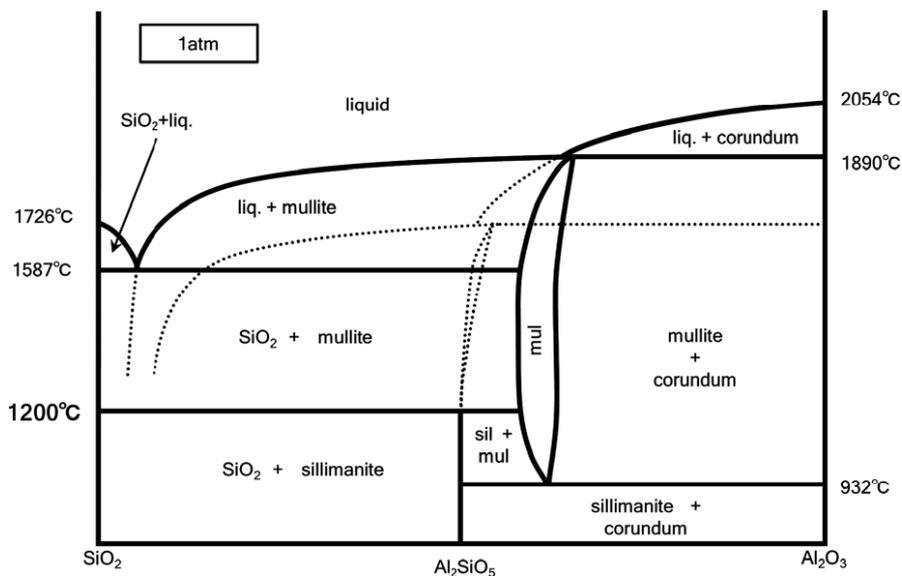


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [34]

[Fig. 1. Phase diagram  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system [34]]

является промежуточным между конгруэнтным и инконгруэнтным и соответствует окрестности точки бифуркации фазовой диаграммы [43]. Практическая устойчивость муллитовой фазы далеко выходит за границы термодинамической устойчивости. Ее можно рассматривать как бертоллид – твердый раствор кремнезема в неустойчивой модификации  $t\text{-Al}_2\text{O}_3$ , стабилизированной гетеровалентными изоморфными замещениями [44, 8].

Необходимо отметить, что распад муллита чрезвычайно заторможен, и эта фаза практически вполне устойчива при температурах ниже эвтектоидного равновесия (932 °С, см. рис. 1).

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Существует несколько способов получения муллита.

Монокристаллы муллита длиной 2–2.5 см с диаметром около 1 см выращены Бауэром В. и др. методом Вернейля. В качестве шихты использовалась смесь чистого геля кремнезема и алюминиевых квасцов.

Из расплава методом Чохральского Guse W. и Mateika D. вырастили монокристаллы муллита оптического качества диаметром до 2 см и длиной до 5 см состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  в иридиевом тигле в атмосфере чистого азота. Скорость вытягивания составляла 1.5 мм/ч при скорости вращения  $10 \text{ мин}^{-1}$ . Кристаллы росли вдоль оси [001].

Нитевидные и игольчатые кристаллы муллита, преимущественно состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , получают при обжиге природных алюмосиликатов и твердофазном синтезе из оксидов. В промышленном масштабе кристаллы муллита короткопризматического габитуса получают высокотемпературным (1800 °С) обжигом каолинита. При прокаливании каолинита образуется первичный муллит, при охлаждении после обжига из расплава кристаллизуется вторичный муллит в виде игл.

В Японии организовано производство синтетического муллитового порошка, осуществляемого обжигом смеси каолиновой глины с оксидом алюминия. Увлажненное сырье смешивают, обрабатывают на шаровой мельнице, затем обезвоживают на фильтр-прессе и вакуумном ленточном прессе. Выходящий брус разрезают на брикеты, сушат и обжигают во вращающейся печи при температуре 1800 °С. При термообработке происходит образование клинкера с кристаллами муллита размером 50–60 мкм. Конечный продукт содержит от 87 до 99 % муллита.

Примером твердофазного образования муллита является муллитизация фарфора. В фарфоре разли-

чают первичный муллит, образующийся при обжиге глинистых минералов, и вторичный, кристаллизующийся при более высокой температуре из алюмосиликатного расплава.

Образование муллита при нагревании шихты стехиометрического состава зависит от продолжительности обжига, а также от формы введения в шихту исходных компонентов.

Значительное влияние на вязкость и структуру расплава, а также, соответственно, и на характеристики конечного продукта оказывают минерализаторы [6]. Влияние минерализаторов на процесс муллитобразования подробно изучен П. П. Будниковым, М. Ф. Назаренко, А. Шортером, Х. Окудой, К. Муром, Р. Хауссоном, В. Де Кейзером и другими исследователями. Влияние минерализаторов на степень муллитизации в стехиометрических составах увеличивается в ряду:  $\text{TiO}_2 - \text{NaCl} - \text{CaCO}_3 - \text{MnO}_2 - \text{LiCl} - \text{MgCO}_3 - \text{LiF}$ . Добавка LiF при 1400 °С приводит к синтезу 100 % муллита. Значительно ускоряют процесс муллитобразования добавки катионов II группы периодической системы химических элементов, введение Ti, В и Mn существенного влияния не оказывают, а добавки  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  замедляют синтез. Габитус кристаллов муллита зависит от введенного в шихту минерализатора: при добавке BeO образуются игольчатые кристаллы, введение  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к появлению волокнистых агрегатов, а добавка 5 % CaO вызывает образование изометрических кристаллов муллита.

Размеры синтезируемых кристаллов муллита зависят от температуры обжига шихты и количества фторида в ней. При температуре обжига до 1100 °С образуются нитевидные кристаллы муллита. При повышении температуры габитус кристаллов становится игольчатым. Увеличение содержания фторида алюминия в шихте позволяет получать более удлиненные кристаллы муллита в виде сферолитов.

Андреев В. А. [11] отмечает, что минерализаторы существенно облегчают ход процесса кристаллизационно-псевдокоагуляционного структурообразования, добавки сдвигают начало возникновения расплава за счет образования эвтектик в область низких температур; добавки CaO, MgO, ZnO, BaO значительно увеличивают скорость муллитобразования.

Действие минерализаторов зависит также от типа вводимого соединения. Так, фториды щелочных металлов уменьшают выход муллита, сульфаты и хлориды – увеличивают. Добавки фторида и карбоната лития снижают температуру кристалли-

зации муллита до 550 °С. Введение фторида алюминия в количестве 10 % масс. способствует образованию муллита при 650 °С.

Роль минерализаторов выполняют также примеси, содержащиеся в природных сырьевых материалах.

### ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В МУЛЛИТЕ

Изоморфные замещения в муллите разнообразны [5]. Факторами, определяющими возможность изоморфных замещений различных атомов, является наличие в кристаллической решетке двух типов координационных полиэдров – октаэдров и тетраэдров, а также наличие пустот размером до 0.067 нм [4]. Эти особенности структуры муллита позволяют без ее нарушения внедрять различные изоморфные ионы с различными размерами ионного радиуса. Повышение температуры, в общем, увеличивает степень вхождения посторонних ионов в решетку муллита.

Важно отметить: поскольку муллит является фазой переменного состава, в нем реализуется «внутренний изоморфизм» кремния и алюминия в соответствии с уравнением (1). Характерно, что эти замещения реализуются только в кислородных тетраэдрах.

Широкие области твердых растворов образуются при замещении Al и Si на их аналоги по Периодической системе – В, Ga, Ge. Бор замещает кремний, причем входит в структуру как в виде треугольников  $\text{BO}_3$ , так и тетраэдров  $\text{BO}_4$ . В системе  $\text{AlF}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  был получен борат алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в виде игольчатых кристаллов – длиннопризматических вискерсов диаметром 0.5–10 мкм и длиной 5–100 мкм [45]. В системах муллит –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и германиевый муллит –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  были получены галлиевый и германиевый муллит с предельной концентрацией твердых растворов (мол. доля  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  до 35 и 25 % соответственно). Для галлия и германия характерны координационные числа как 4, так и 6.

Довольно высокой растворимостью в муллите характеризуются катионы переходных металлов, таких как  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . В основном эти катионы замещают алюминий в октаэдрических позициях. По данным [1] в структуру синтетического муллита может входить до 2–4 %  $\text{TiO}_2$ , до 8–10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Согласно [7], при 1400 °С в решетку муллита внедряется не более 1 %  $\text{TiO}_2$ , 3–4 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . По современным данным максимальная растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в муллите составляет  $6 \pm 0.5$  мол. % [5].

Согласно [6], внедрение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к разрушению решетки муллита с образованием корунда, анортита и сапфирина. Однако, согласно [7], происходит внедрение в решетку муллита катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в процессе обжига при 1400 °С. С увеличением температуры у  $\text{Ca}^{2+}$  способность к внедрению снижается, а у  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  увеличивается.

Изучение фазовой равновесной системы  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  привело к разработке технологии изготовления медного алюмосиликатного стекла [20].

Включение в состав муллита крупных редкоземельных элементов возможно только для малых концентраций [5].  $\text{La}_2\text{O}_3$ , синтезированный золь-гель методом, вводился в муллит стехиометрического состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$ . Исследования образцов показали, что добавление оксида лантана повышает образование стекловидной фазы состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и увеличивает плотность, почти достигая значений теоретической плотности муллита [26].

Муллит-никелевые нанокompозитные волокна с наночастицами Ni регулируемого размера, полученные золь-гель методом, проявили свойства ферромагнетизма [29].

Учитывая практический интерес синтезируемых материалов для фотоники и противоречия в литературных данных, авторы данной работы исследовали [3] вхождение в муллит изоморфных примесных катионов *d*-элементов:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Количество изоморфной примеси варьировалось от 0.2 до 3 на 1 формульную единицу. Изучались продукты синтеза, полученные из исходной шихты, в которой изменялось отношение  $(\text{Al}_2\text{O}_3 - x)/\text{AlF}_3$  от 0 до 2.5, где *x* – содержание изоморфно замещаемого компонента. Полученные результаты позволяют классифицировать взаимодействие муллита с вводимыми в состав оксидами следующим образом:

1) оксиды, катионы которых образуют твердые растворы на основе муллита:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  (ионный радиус <0.07 нм);

2) оксиды, катионы которых не образуют твердых растворов на основе муллита и разрушают его кристаллическую структуру:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (ионный радиус 0.078–0.143 нм);

3) оксиды, катионы которых при любых концентрациях не разрушают структуру муллита:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Вводимые в структуру муллита изоморфные примеси по-разному влияют на морфологию кристаллов и их агрегатов, а также на фазовый состав

продуктов синтеза [3]. Наиболее однородный по составу муллит получен при введении в шихту  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в количестве 0.2 формульных единиц. Повышение количества вводимого изоморфно замещающего компонента увеличивает толщину кристаллов, осевое число ( $1/d$ ) уменьшается, увеличивается число т. н. паразитных сферолитов. Результаты анализа микродифракционных картин дают основание утверждать, что кристаллы имеют, в основном, грани (110) и (210).

Все продукты синтеза подвергались изучению на электронном микроскопе JEM-6A методами микродифракции и дифракционного контраста.

Электронно-микроскопическое исследование кристаллов, полученных при введении в систему оксидов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ , показало, что при небольших содержаниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  образуется однородный по составу тонкоиглочатый муллит. С увеличением содержания  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  кристаллы увеличиваются в размерах, а при введении этих примесей в количествах более одной формульной единицы муллит не образуется. Изоморфно замещенные кристаллы имеют нитевидную форму различной длины от 50 до 300 мкм и диаметр 5–20 мкм. Примеси представлены корундом и тридимитом (< 10 %). Цвет конечного продукта изменялся в зависимости от вводимого оксида.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный обзор демонстрирует значительный интерес научного сообщества к методам синтеза муллита, его свойствам, морфологическим модификациям, существующим областям применения, в том числе в виде композитов. Представленные авторами результаты по получению и исследованию свойств изоморфно-замещенных муллитов свидетельствуют о перспективности дальнейших работ в этой области, поисков новых материалов на их основе, их всестороннего изучения для создания современных востребованных технологий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грошева В. М., Карпинос Д. М., Панасевич И. М. *Синтетический муллит и материалы на его основе*. Киев, Техника, 1971, 56 с.
2. Aksay I. A., Dabbs D. M., Sarikaya M. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, pp. 2345–2357. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06768.x>
3. Яроцкая Е. Г., Полянский Е. В., Яроцкий В. Г., Голенко В. П. *В сб.: Синтез минералов*. Александров: ВНИИСИМС, 2000, т. 2, с. 142–178.
4. Schneider H., Komarneri S. *Mullite*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005, 487 p.

**Таблица 1.** Оптические характеристики изоморфно замещенных муллитов

[Table 1. Optical characteristics of isomorphically substituted mullite]

Формула [Formula]	Показатели преломления [Refractive index]		Цвет [Color]
	$n_p$	$n_g$	
$\text{Al}_{5.6}\text{V}_{0.4}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.656	1.670	Кремовый [Cream]
$\text{Al}_{5.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.649	1.666	Розовый [Pink]
$\text{Al}_{5.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.646	1.666	Коричневый [Brown]
$\text{Al}_{5.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.648	1.666	Серый [Gray]
$\text{Al}_{5.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.652	1.668	Синий [Blue]
$\text{Al}_{5.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1.650	1.667	Аквамаринный [Aquamarine]

5. Schneider H., Fischer R. X., Screuer J. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 98, pp. 2948–2967. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13817>

6. Матвеева Ф. А. *Синтез муллита из каолинита и фтористого алюминия*. В сб.: *Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконий-содержащих систем и минералов*. Новосибирск, 1972, с. 48–57.

7. Durovich S., Feidi P. // *Silicat.*, 1976, vol. 20, pp. 97–112.

8. Cameron W. E. // *Amer. Mineralogist*, 1977, vol. 62, pp. 747–755.

9. Aksay I. A., Dabbs D. M., Sarikaya M. J. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, № 10, pp. 2343–2357. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06768.x>

10. Padlewski S., Heine V., Price G. D. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, vol. 5, pp. 3417–3430. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/21/004>

11. Андреев В. А. *Фтораммонийная технология получения муллита из топазового концентрата*. Автореферат дисс. ... к. т. н., Северская государственная технологическая академия (СГТА), Томский политехнический университет (ТПУ), Томск, 2007, 22 с.

12. Mailliar O., Chaumat V., Hodaj F. // *J. Mater. Sci.*, vol. 45, 2010, pp. 2126–2132. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3950-5>

13. Grohol D., Han C., Pyzik A., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 3600–3603. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04129.x>

14. Hoo C. M., Men D., Taherabadi L., Mecartney M. L. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 2171–2180. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04348.x>

15. Bodhak S., Bose S. and Bandyopadhyay A. // *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 94, pp. 32–41. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04062.x>
16. Popa C., Okayasu Y., Katsumata K., et al. // *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 48, № 2, pp. 941–947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6819-y>
17. Lambotte G., Chartrand P. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 4000–4008. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x>
18. Kalita P., Schneider H., Lipinska K., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 96, № 5, pp. 1635–1642. <https://doi.org/10.1111/jace.12191>
19. Ingemarsson L., Hellstrom K., Canovic S., et al. // *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, pp. 1511–1523. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6906-0>
20. Chen M., Zhao B. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 96, pp. 3631–3636. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12573>
21. Беляков А. В., Попова Н. А., Гринберг Е. Е., Стрельникова И. Е., Амелина А. Е., Левин Ю. И. // *Перспективные материалы*, 2014, № 12, с. 66–73.
22. Yu P.-C., Tsan Y.-W., Yen F.-S., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2431–2438. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12989>
23. Malki M., Hoo C. M., Mecartney M. L. Schneider H. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 1923–1930. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12867>
24. Kalita P., Cornelius A., Lipinska K., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2980–2989. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13027>
25. Mandic V., Tkal E., Kurajica S. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2264–2271. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12887>
26. Вакалова Т. В., Хабас Т. А., Погребенков В. М., Бирюкова А. А. // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2015, № 5, с. 379–384.
27. Стрельникова С. С., Андрианов Н. Т., Анохин А. С. // *Труды Кольского научного центра РАН*, 2015, с. 479–482.
28. Richards B., Begley M. R., Wadley H. N.G. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 98, pp. 4066–4075. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13792>
29. Chen Z., Gu Y., Kornev K., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 1504–1511. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14148>
30. Zeng D.-J., Zhang Y.-M., Yang J.-F., Wang B., Matsushita J. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 2226–2228. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14309>
31. Kocjan A., Ce M., Vengust D., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 3090–3096. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14302>
32. Пимков Ю. В. *Синтез муллита из активированных прекурсоров и композиционные материалы на его основе*. Автореферат дисс. ... к. т. н., 2016, Иваново, 16 с.
33. Kitaoka S., Matsudaira T., Yokoe D., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 3217–3226. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14834>
34. Igami Y., Ohi S., Miyake A. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 4928–4937. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15020>
35. Murshed M. M., Sehovi M., Fischer M., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 5259–5273. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15028>
36. Romero A. R., Elsayed H., Bernardo E. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 101, pp. 1036–1041. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15327>
37. Krenz T., Schreuer J., Laubner D., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, DOI: 10.1111/jace.15925. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15925>
38. Song X., Ma Y., Wang J., et al. // *J. Mater. Sci.*, 2018, pp. 14871–14883. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2667-8>
39. Almeida R., Bergmuller E., Luhrs H., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 100, pp. 4101–4109. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14922>
40. Dong X., Liu J., Li X., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 100, pp. 3425–3433. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14917>
41. Zang W., Jia T., Dong X., et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 101, pp. 3138–3147. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15441>
42. Пенкаля Т. *Очерки кристаллохимии*. Л.: Химия, 1974, 496 с.
43. Федоров П. П. // *Журн. физич. химии*, 1999, т. 73, с. 1551–1556.
44. Федоров П. П. // *Журн. неорган. химии*, 2012, т. 57, с. 1033–1043. DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602361207011X>
45. Яроцкая Е. Г., Федоров П. П. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, т. 20, № 3, с. 348–353. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/571>

# MULLITE AND ITS ISOMORPHIC SUBSTITUTION OVERVIEW

© 2018 E. G. Yarotskaya, P. P. Fedorov

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38, Vavilova str., 119991 Moscow, Russia*  
e-mail: yar461@yandex.ru

Received 18.09.2018

**Abstract.** The phase diagram of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  is considered. The paper presents an overview of the methods of synthesising mullite, including the calcining of natural aluminosilicates, the Czochralski process (synthesising mullite from melt), the Verneuil process (synthesising mullite from gel), and the solid state method (synthesising mullite from the mixture of stoichiometric composition). Previous studies have determined that the parameters of the orthorhombic lattice and the habitus of mullite crystals depend directly on the ratio of aluminum and silicon in the initial batch, the content of impurities, the method of heat treatment, and the form of introduction of the initial components into the batch. The size of the mullite crystals is affected by the presence of aluminum fluoride in the batch, which at a certain ratios allows to obtain the final product in the form of whiskers. The effect of mineralizers on the yield of mullite was considered: alkali metal fluorides reduce the yield, while sulfates and chlorides increase it and also influence the viscosity and structure of the melt. In order to determine the effect, we studied the influence of various additives on the process, structure, and properties of the synthesis. Structural features of the mullite crystal lattice affecting isomorphic substitutions were determined. The paper also considers the possibility of obtaining isomorphically substituted mullite varieties, and presents the optical characteristics of isomorphically substituted mullite containing *d*-elements.

**Keywords:** mullite, synthesis, structure, habit, whiskers, isomorphous substitutions.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626>

## REFERENCES

- Grosheva V. M., Karpinos D. M., Panasevich I. M. *Synthetic Mullite and Materials Based on It*. Kiev, Tekhnika Publ, 1971, 56 p. (in Russ.)
- Aksay I. A., Dabbs D. M., Sarikaya M. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, pp. 2345–2357. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06768.x>
- Yarotskaya E. G., Polyanskiy E. V., Yarotskiy V. G., Golenko V. P. In: *Synthesis of Minerals*. Alexandrov: VNIISIMS Publ., 2000, vol. 2, pp. 142–178. (in Russ.)
- Sneider H., Komarneri S. *Mullite*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005, 487 p.
- Sneider H., Fischer R.X., Screuer J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 98, pp. 2948–2967. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13817>
- Matveeva F. A. In: *Physico-Chemical Study of Aluminosilicate and Zirconium-Containing Systems and Minerals*. Novosibirsk Publ., 1972, pp. 48–57. (in Russ.)
- Durovich S., Feidi P. *Silicat.*, 1976, vol. 20, pp. 97–112.
- Cameron W. E. *Amer. Mineralogist*, 1977, vol. 62, pp. 747–755.
- Aksay I. A., Dabbs D. M., Sarikaya M. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, no. 10, pp. 2343–2357. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06768.x>
- Padlewski S., Heine V., Price G. D. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, vol. 5, pp. 3417–3430. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/21/004>
- Andreev V. A. *Fluoroammonium Technology of Mullite Production from Topaz Concentrate*. Thesis Ph.D., Tomsk, 2007, 22 p. (in Russ.)
- Maillart O., Chaumat V., Hodaj F. *J. Mater.Sci.*, vol. 45, 2010, pp. 2126–2132. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3950-5>
- Grohol D., Han C., Pyzik A., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 3600–3603. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04129.x>
- Hoo C. M., Men D., Taherabadi L. and Mecartneyw M. L. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 2171–2180. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04348.x>
- Bodhak S., Bose S. and Bandyopadhyay A. *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 94, pp. 32–41. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04062.x>
- Popa C., Okayasu Y., Katsumata K., et al. *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 48, no. 2, pp. 941–947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6819-y>
- Lambotte G., Chartrand P. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 4000–4008. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x>

18. Kalita P., Sneider H., Lipinska K., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 96, no. 5, pp. 1635–1642. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12191>
19. Ingemarsson L., Hellstrom K., Canovic S., et al. *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, pp. 1511–1523. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6906-0>
20. Chen M., Zhao B. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 96, pp. 3631–3636. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12573>
21. Belyakov A. V., Popova N. A., Grinberg E.E., Strel'nikova I. E., Amelina A. E., Levin Yu. I. *Perspektivnyye Materialy*, 2014, no. 12, pp. 66–73. (in Russ.)
22. Yu P.-C., Tsan Y.-W., Yen F.-S., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2431–2438. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12989>
23. Malki M., Hoo C. M., Mecartney M. L., Schneider H. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 1923–1930. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12867>
24. Kalita P., Cornelius A., Lipinska K., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2980–2989. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13027>
25. Mandic V., Tkal E., Kurajica S. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 97, pp. 2264–2271. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12887>
26. Vakalova T. V., Khabas T. A., Pogrebenkov V. M., Birukova A. A. *Mezhdunarodnyi Journal prikladnyh i fundamental'nyh issledovaniy* [International Journal of Applied and Basic Research], 2015, no. 5, pp. 379–384. (in Russ.)
27. Strelnikova S. S., Andrianov N. T., Anokhin A. S. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Works of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, pp. 479–482. (in Russ.)
28. Richards B., Begley M. R., Wadley H. N. G. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 98, pp. 4066–4075. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13792>
29. Chen Z., Gu Y., Kornev K., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 1504–1511. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14148>
30. Zeng D.-J., Zhang Y.-M., Yang J.-F., Wang B., Matsushita J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 2226–2228. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14309>
31. Kocjan A., Ce M., Vengust D., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, pp. 3090–3096. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14302>
32. Pimkov Yu. V. *Synthesis of Mullite From Activated Precursors and Composite Materials Based on It*. Thesis Ph.D., 2016, Ivanovo Publ., 16 p. (in Russ.)
33. Kitaoka S., Matsudairai T., Yokoe D., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 3217–3226. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14834>
34. Igami Y., Ohi S., Miyake A. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 4928–4937. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15020>
35. Murshed M. M., Sehovi M., Fischer M., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, pp. 5259–5273. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15028>
36. Romero A. R., Elsayed H., Bernardo E. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 101, pp. 1036–1041. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15327>
37. Krenzel T., Schreuer J., Laubner D., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15925>
38. Song X., Ma Y., Wang J., et al. *J. Mater. Sci.*, 2018, pp. 14871–14883. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2667-8>
39. Almeida R., Bergmuller E., Luhrs H. et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 100, pp. 4101–4109. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14922>
40. Dong X., Liu J., Li X., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 100, pp. 3425–3433. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14917>
41. Zang W., Jia T., Dong X., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 101, pp. 3138–3147. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15441>
42. Penkalia T. *Essays on Crystal Chemistry*. Leningrad, Khimiya Publ., 1974, 496 c. (in Russ.)
43. Fedorov P. P. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1999, vol. 73, no. 9, pp. 1387–1392. (in Russ.)
44. Fedorov P. P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 7, pp. 959–969. DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602361207011X>
45. Yarotskaya E. G., Fedorov P. P. *Condensed Matter and Interphases*, 2018, vol. 20, no. 3 pp. 348–353. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/571> (in Russ.)

---

Яроцкая Евгения Григорьевна – к. х. н., и. о. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН (ИОФ РАН), Москва, Россия; тел.: +7 (499) 1357744, e-mail: yar461@yandex.ru

Федоров Павел Павлович – д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН (ИОФ РАН), Москва, Россия; тел.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Evgeniya G. Yarotskaya – Cand. Sci. (Chem.), Prokhorov General Physics Institute, RAS (GPI RAS), Moscow, Russia; tel.: +7 (499) 1357744, e-mail: yar461@yandex.ru

Pavel P. Fedorov – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Laboratory Head, Prokhorov General Physics Institute RAS (GPI RAS), Moscow, Russia; tel.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

## LOCAL PARAMETERS OF THE SURFACE ROUGHNESS OF ELECTROCHEMICALLY DEALLOYED Ag-Pd ALLOYS

© 2018 E. V. Bedova, M. V. Grechkina, O. A. Kozaderov

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Received 28.10.2018

**Abstract.** Local characteristics of surface roughness of the polycrystalline Ag-Pd solid solutions (4 and 8 at. % Pd) which underwent potentiostatic electrochemical dealloying in an acidic nitrate aqueous solution were determined by scanning electron and atomic force microscopy. A qualitative analysis of the SEM and AFM micrographs demonstrated substantial morphological roughening of the surface of Ag-Pd alloys. This results from the formation of hollows and cracks caused by selective leaching of electronegative silver and recrystallization of electropositive palladium into its highly-developed phase. A quantitative analysis of the AFM-data allowed us to determine the numerical values of the main local roughness characteristics of anodically modified alloys. The negative value of the coefficient of surface asymmetry indicates the formation of deep cavities during the dealloying process. The recorded mean roughness generally depends on the AFM-scanning zone, but it stabilizes if the scan zone exceeds several tens of micrometers. The roughness of dealloyed Ag-Pd systems is of micro- and nano-size and increases with anodic potential and electric charge of the electrochemical modification of both studied Ag<sub>4</sub>Pd and Ag<sub>8</sub>Pd alloys. This effect can be accounted for by a significant rise in the anodic dissolution rate of silver from the alloys in the overcritical region of polarization, resulting in the formation of deeper surface defects. An increase in the average height of surface irregularities with modification time conforms to the square root law, confirming the non-stationary mass transfer kinetics of the selective dissolution process. Variation of the anodic potential and electric charge makes it possible to find the optimal conditions for the electrochemical synthesis of electrode Ag-Pd materials with given values of arithmetic mean and root-mean-square roughness. The assumption that harmonic sinusoidal function represents the Ag-Pd surface microprofile proved the linear dependence of the roughness factor on dealloying time.

**Keywords:** dealloying, Ag-Pd alloys, surface roughening, SEM, AFM.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/627>

### INTRODUCTION

Anodic dissolution and corrosion of alloys often becomes selective [1–3] due to significant difference of components in thermodynamic and electrochemical properties. Selective dissolution (SD) leads to the formation of a non-equilibrium surface layer, whose chemical, phase and microstructural state is changed compared with the bulk of the alloy [4]. Especially significant changes can be appeared if *A-B* alloy undergoes anodic dissolution in the overcritical region of potentials and charges, when, along with ionization of electronegative component *A*, recrystallization of noble metal *B* into its own nanoporous or dispersed phase takes place [5–11]. As a consequence, the dealloying process can be used to synthesize electrode materials characterized

by a morphologically highly developed surface. Indeed, the corrosive etching of the active metal in a chemically aggressive solution makes it possible to obtain fine powders and monolithic spongy metals, for example, gold [5, 7, 10], silver [7], and palladium [6, 7, 11].

The disadvantage of free corrosion dealloying is the uncontrolled pore size of the synthesized material. On the contrary, using electrochemical anodic SD it is possible to regulate the morphological properties and chemical composition of the surface layer of a dealloyed material [8–10], and to obtain nanoporous materials with a highly developed surface structure. Moreover, deep electrochemical etching allows to synthesize materials that do not require additional stabilization in a matrix [10, 11].

The highly developed surface layer forming at SD of an alloy is characterized by an increased area of the electrode / electrolyte interface. The problem of determining the local and integral morphological parameters of the surface of anodically modified alloys is actual both in the kinetic description of the electrochemical processes occurring on it, and in substantiating the possibility of practical use of materials synthesized by the method of selective dissolution.

There are two measures of the surface area of a real solid electrode [12], namely the true surface area ( $S_{\text{real}}$ ) and geometric one ( $S_{\text{geom}}$ ); their ratio is equal to the roughness factor  $f_r$  [13]:

$$f_r = S_{\text{real}} / S_{\text{geom}} \quad (1)$$

Unfortunately, there is no universal method for determining  $S_{\text{real}}$  and  $f_r$ , because their values depend on the measurement method, on the theoretical model on which this method is based, and on the conditions of its application [14]. In addition,  $S_{\text{real}}$  and  $f_r$  are the integral parameters of the electrode surface and do not allow describing the local geometric characteristics of the surface. To determine the latter, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) methods are used. The arithmetic average roughness  $R_a$ , the mean square roughness  $R_q$  and the radial wavelength  $L_a$  make it possible to sufficiently characterize the microrelief of the surface of an alloy subjected to SD. The parameter  $R_a$  is defined as the average deviation of all points of the AFM image from the mid-plane, and  $R_q$  – as the average value of the measured deviations from the mid-plane. The quantity  $L_a$  serves as a parameter of the periodicity of the surface structure and, in fact, is the average distance between adjacent irregularities [15].

The purpose of this work is the microscopic determination of the local characteristics of a highly developed surface of Ag-Pd alloys formed by anodic selective dissolution in an acidic nitrate aqueous solution in the overcritical region of anodic potentials and electric charges.

## EXPERIMENTAL

Polycrystalline homogeneous alloys of the Ag-Pd system with bulk atomic fraction of palladium 4 and 8 at. % obtained by direct alloying of the components according to the procedure described in [16], were selected for the study. Making electrodes, the alloys were cut, polished, and placed in a frame of polymerized epoxy resin. Preparation of the working surface of the electrodes included stripping on sanding paper, polishing on chamois with an aqueous MgO suspen-

sion to a mirror finish, degreasing with ethyl alcohol, and washing twice with bidistilled water.

Anodic selective dissolution of Ag-Pd alloys was carried out at room temperature in an unmixed and de-aerated with argon solution of 0.1 M  $\text{KNO}_3$  + 0.001 M  $\text{HNO}_3$  + 0.001 M  $\text{AgNO}_3$  under potentiostatic polarization conditions using the IPC-Pro-L electrochemical complex in a standard three-electrode cell with non-separated cathode and anode spaces. The auxiliary electrode was Pt. The silver chloride reference electrode was located in a separate vessel and connected to the cell by an electrolytic bridge filled with a saturated solution of ammonium nitrate, with a Luggin capillary. The solution was prepared on bidistilled water using salts of reagent and analytical grade, as well as a pre-standardized solution of acid. The potentials  $E$  are given relative to the standard hydrogen electrode scale, the specific charge  $q$  is calculated per unit of the true initial surface area of the Ag-Pd electrode, the roughness factor of which is determined by a combined electrochemical method [17].

The critical potentials and charges corresponding to the start of the surface development of the systems under study, evaluated by the chronoamperometry method according to [18], are listed in the table.

**Table.** The critical potential  $E_{\text{cr}}$  and critical charge  $q_{\text{cr}}$  of selective dissolution of Ag-Pd alloys in 0.1 M  $\text{KNO}_3$  + 0.001 M  $\text{HNO}_3$  + 0.001 M  $\text{AgNO}_3$

Alloy	$E_{\text{cr}}$ , mV	$q_{\text{cr}}$ , mC/cm <sup>2</sup>
Ag4Pd	703	0.5
Ag8Pd	717	0.8

The morphological development of the surface layer of the Ag4Pd alloy was carried out at a constant overcritical potential  $E_{\text{mod}} > E_{\text{cr}}$ . The Ag8Pd alloy was subjected to anodic modification with variable values of both electric charge  $q_{\text{mod}} > q_{\text{cr}}$  and electrode potential  $E_{\text{mod}} > E_{\text{cr}}$ .

Local data on the surface microrelief of Ag-Pd electrodes were obtained on JSM-6510LV electron microscope (JEOL Ltd) and on Solver P47PRO atomic force microscope (NSG 20 cantilever, made of silicon and coated with gold) in a semicontact (intermittent-contact) scanning mode of a sample. The surface study of the samples was carried out at five different points of a scanning area of mesoscopic ( $65 \times 65 \mu\text{m}^2$ ,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) and microscopic ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ,  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) size. The local parameters of the surface microrelief were found from the data of digital and statistical processing of the obtained AFM images in the Gwyddion

2.30 soft. The results of the SEM and AFM studies were obtained in the Voronezh State University Center for collective use of scientific equipment (CKPNO VGU).

### RESULTS AND DISCUSSION

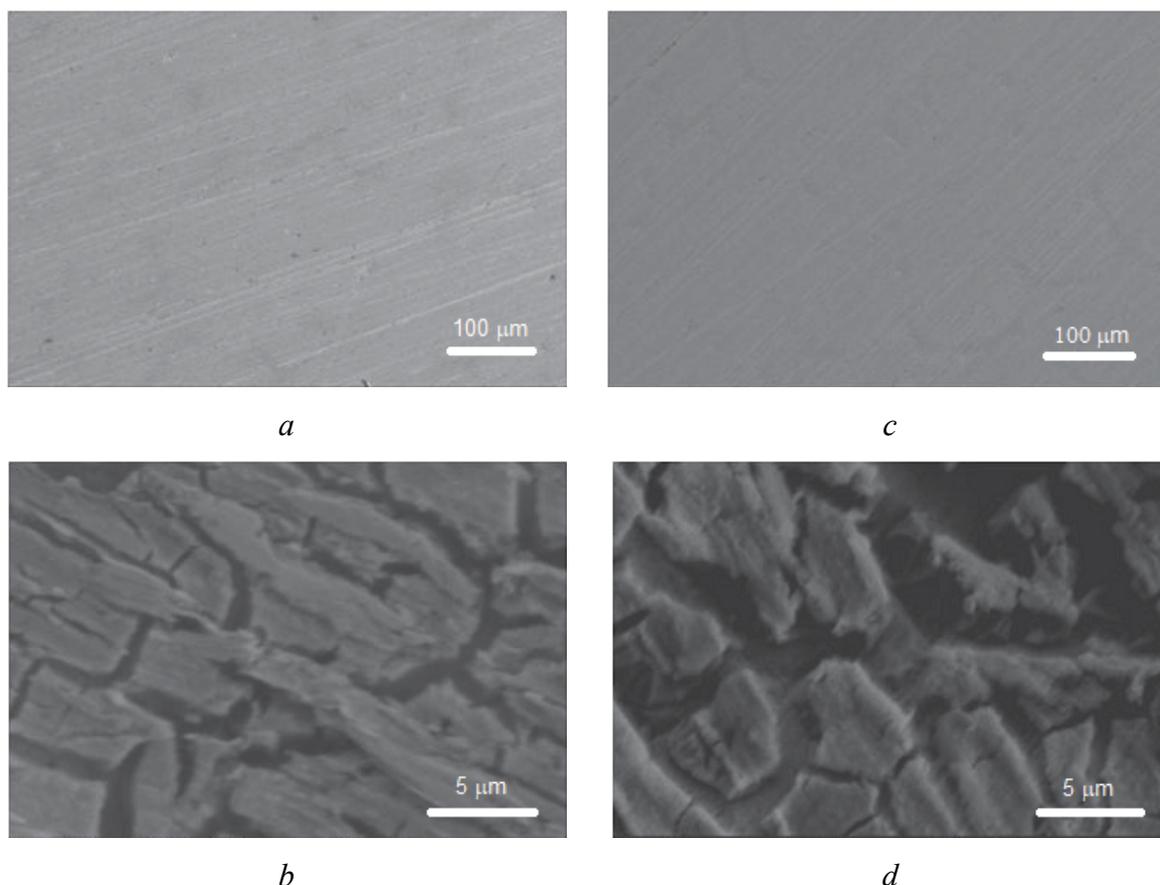
Micrographs of the surface of the samples obtained by the SEM method confirm the substantial morphological development of the surface layer of Ag-Pd alloys after their overcritical selective dissolution (Fig. 1). Figures 2 and 3 show the AFM images and surface microprofiles of the studied Ag-Pd alloys. Along with the texture caused by the preparation of the samples for the experiment, there are additional cavities formed directly during the process of electrochemical dissolution of silver from the Ag-Pd alloy.

The advantage of the AFM method in comparison with scanning electron microscopy is the ability to determine the numerical values of the local roughness characteristics of anodically modified alloys. For instance, the analysis

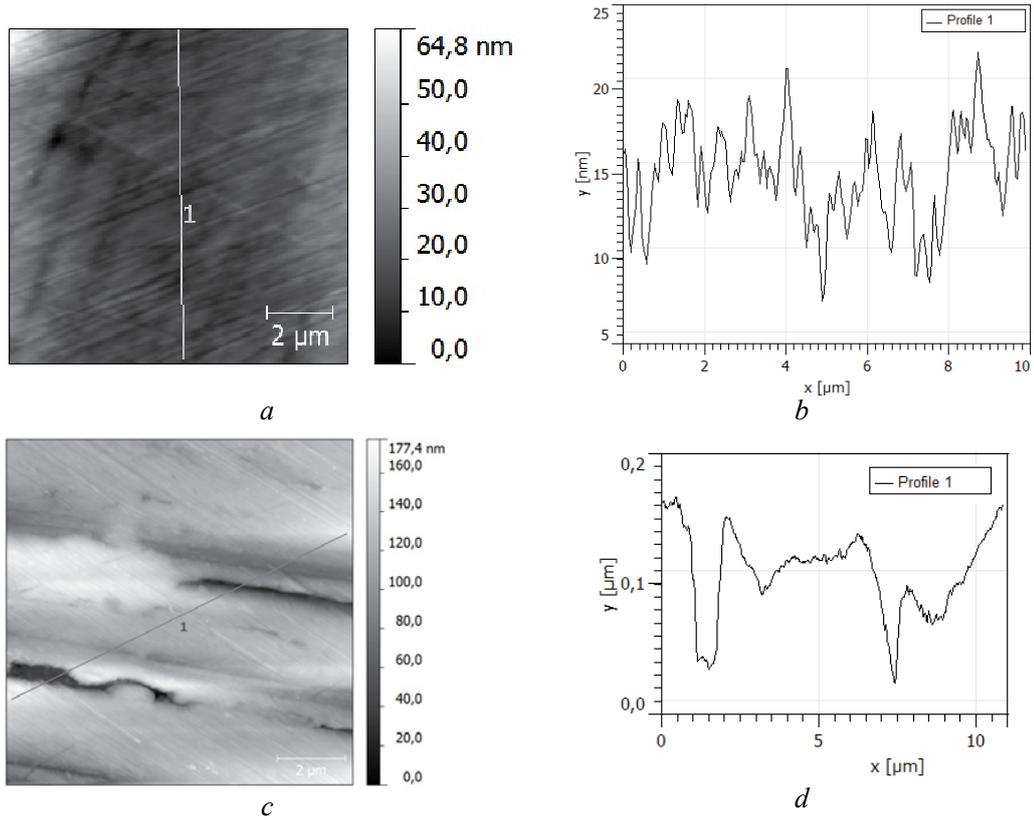
showed that the coefficient of asymmetry, which characterizes the skewness of the distribution of the microprofile [15], takes mostly negative values. This indicates that not protrusions predominate on the surface of the anodically modified alloy, but hollows formed, apparently, during the selective dissolution of silver and recrystallization of palladium.

It turned out that the microscopically detected root-mean-square roughness  $R_q$  increases with the size of the scanning zone ( $L_{xy}$ ) if  $R_q > L_{xy}$ . However, under the condition  $L_{xy} > 50 \mu\text{m}$ , this parameter reaches an almost constant value (Fig. 4). This is consistent with the literature data on the ambiguity of the results of determining morphological characteristics by microscopic methods, if the characteristic length of the scan area does not exceed the average size of the irregularities of the surface under study [15, 19, 20].

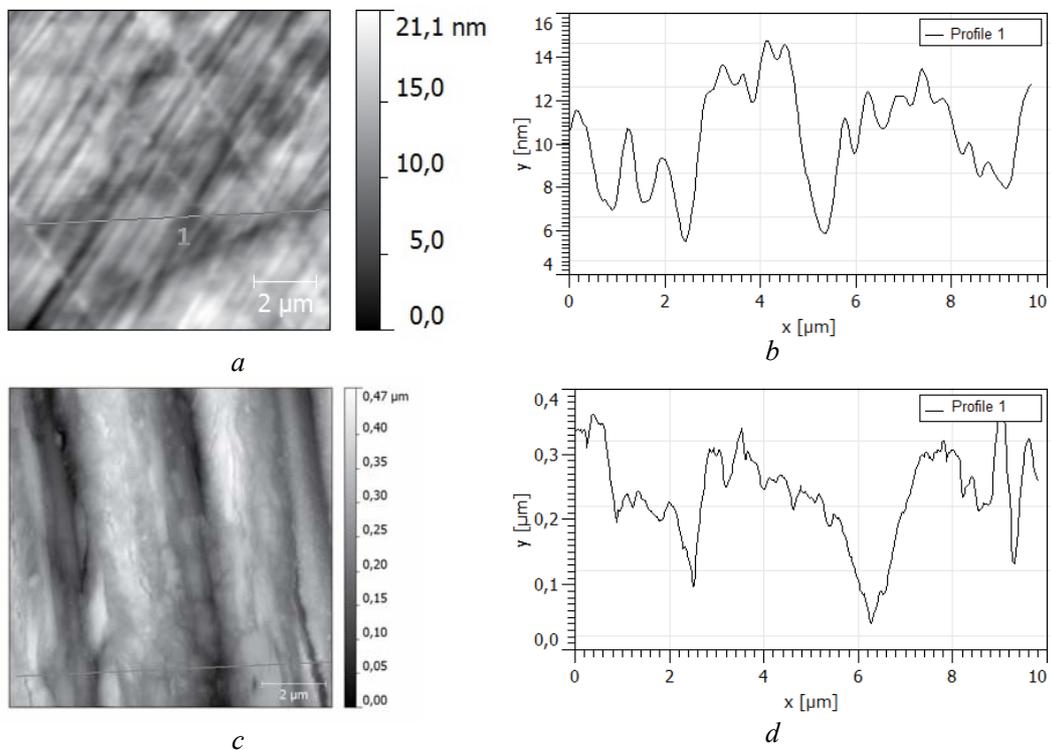
At the same time, regardless of the value of  $L_{xy}$ , an increase in nanometer roughness with an increase in the value of charge  $q_{\text{mod}}$  is observed



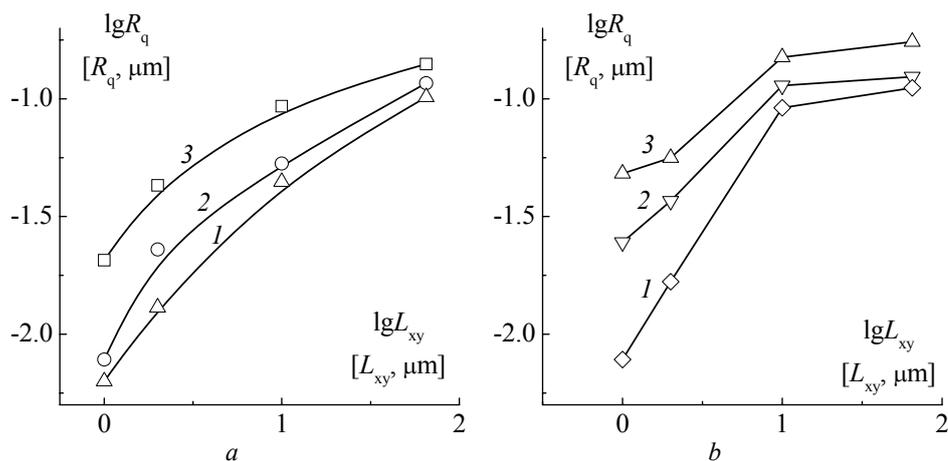
**Fig. 1.** SEM images of the surface of Ag4Pd (*a, b*) and Ag8Pd alloys (*c, d*) in the initial state (*a, c*) and after anodic modification (*b, d*). Modification mode: solution 0.1 M  $\text{KNO}_3$  + 0.001 M  $\text{HNO}_3$  + 0.001 M  $\text{AgNO}_3$ , modification potential  $E_{\text{mod}} = E_{\text{cr}} + 185 \text{ mV}$ , charge  $q_{\text{mod}} \cong 500q_{\text{cr}}$



**Fig. 2.** Topographic AFM images and microscopic profiles of the surfaces of anodically modified Ag4Pd alloy in the initial state (*a, b*) and after anodic modification (*c, d*). Modification mode:  $E_{\text{mod}} = 888 \text{ mV}$ ,  $q_{\text{mod}} = 141 \text{ mC/cm}^2$



**Fig. 3.** Topographic AFM images and microscopic profiles of the surfaces of anodically modified Ag8Pd alloy in the initial state (*a, b*) and after anodic modification (*c, d*). Modification mode:  $E_{\text{mod}} = 903 \text{ mV}$ ,  $q_{\text{mod}} = 243 \text{ mC/cm}^2$



**Fig. 4.** Root-mean-square roughness vs. scan area size curves for anodically modified alloys Ag4Pd (a) and Ag8Pd (b). Modification modes: (1) -  $E_{\text{mod}} = 888$  mV,  $q_{\text{mod}} = 28$  mC/cm<sup>2</sup>, (2) -  $E_{\text{mod}} = 888$  mV,  $q_{\text{mod}} = 56$  mC/cm<sup>2</sup>, (3) -  $E_{\text{mod}} = 888$  mV,  $q_{\text{mod}} = 113$  mC/cm<sup>2</sup>, (4) -  $E_{\text{mod}} = 773$  mV,  $q_{\text{mod}} = 16$  mC/cm<sup>2</sup>, (5) -  $E_{\text{mod}} = 823$  mV,  $q_{\text{mod}} = 58$  mC/cm<sup>2</sup>, (6) -  $E_{\text{mod}} = 903$  mV,  $q_{\text{mod}} = 486$  mC/cm<sup>2</sup>

for both Ag4Pd and Ag8Pd alloys (Fig. 5). Using the example of Ag8Pd system, it was also found that the parameters  $R_a$  and  $R_q$  increase with increasing excess of the potential  $E_{\text{mod}}$  of the anodic modification over the critical value  $E_{\text{cr}}$ . The observed effect can be explained by a noticeable increase in the rate of the dealloying process at  $E > E_{\text{cr}}$ ,  $q > q_{\text{cr}}$  [1, 2, 4] and, as a result, by the formation of deeper extended structural defects in the surface layer of selectively dissolving Ag-Pd alloys.

Thus, varying the values of anode potential  $E_{\text{mod}}$  and charge  $q_{\text{mod}}$  passed through the system allows to obtain electrode materials with a given degree of surface development, manifested in the appearance of channels and cracks of nano- and micrometer scale, which are absent before the onset of anodic polarization.

Along with the arithmetic mean and root-mean-square roughness, we determined the radial wavelength of the microrelief  $L_a$ , and estimated the dependence of the surface development factor on time  $f_r(t)$ . We used the simplifying assumption that the microprofile of the surface of Ag-Pd electrodes can be described by a harmonic sinusoidal function. It was taken into account that if the roughness values  $R_a$  are significantly less than the average distance between the irregularities  $L_a$ , then the following expression can be used the dependence of the roughness factor on the time of anodic selective dissolution of the alloy [21]:

$$f_r(t) \approx 1 + \frac{2\pi^2 \cdot R_a^2(t)}{L_a^2}. \quad (2)$$

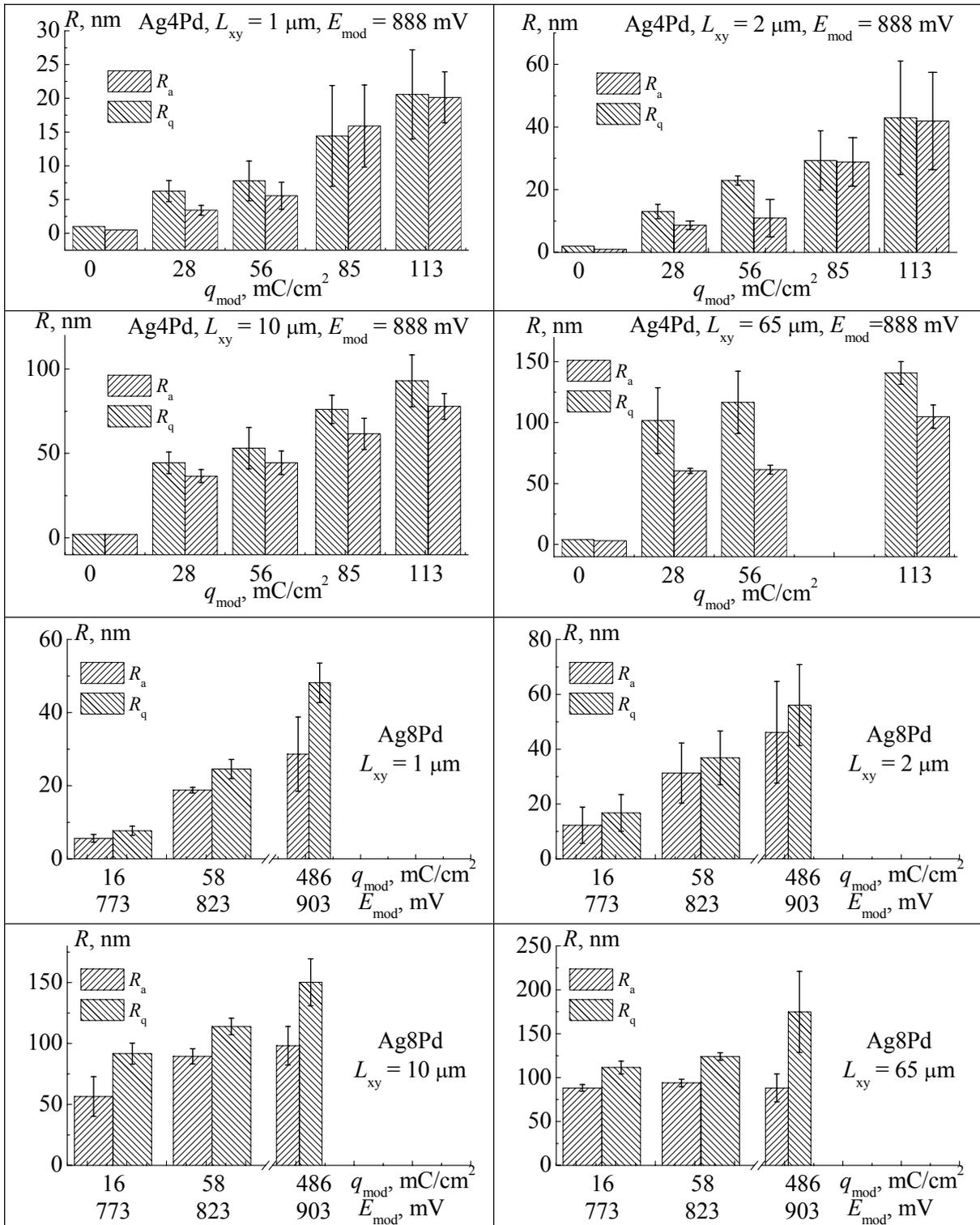
The analysis showed that the average height of surface irregularities increases with time of anodic modification according to the square root law (Fig. 6), i.e.  $R_a(t) \approx \text{const} \cdot \sqrt{t}$ . This indirectly confirms the data on the diffusion control of the process of selective dissolution of Ag-Pd alloys in an acidic nitrate medium, previously obtained by non-stationary electrochemical methods [16]. Moreover, the average wavelength  $L_a$  of a microprofile takes a constant value, and  $L_a \gg R_a$ . Taking into account the totality of the analysis data, the dependence of the surface development degree on time can be described by a linear function as follows:

$$f_r(t) \approx 1 + \text{const} \cdot t. \quad (3)$$

This function coincides with the formula for the transient roughness factor of selectively dissolving studied Ag-Pd-alloys which we obtained earlier [22] using the voltammetric method. This indicates a correlation between the integral and local characteristics of the surface roughness of the studied electrode systems, which were found independently using non-stationary electrochemical and microscopic methods.

## CONCLUSION

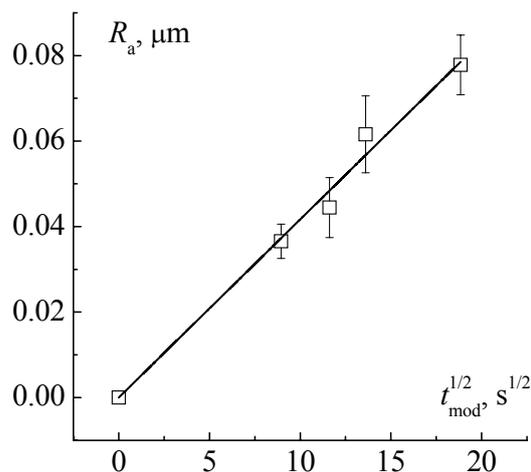
The surface roughening of Ag-Pd alloys during dealloying in nitrate aqueous solution is confirmed by SEM and AFM methods. It was shown that the local roughness of anodically modified alloys increas-



**Fig. 5.** Average surface roughness of Ag-Pd alloys at different conditions of anodic modification.  $L_{xy}$  is a AFM scanning area size

es with the overcritical potential and charge of anodic dissolution for both studied Ag<sub>4</sub>Pd and Ag<sub>8</sub>Pd alloys. Using the results of the work it is possible to optimize the conditions of the electrochemical dealloying synthesis of new electrode materials with given integral and local characteristics of the surface, such as the real surface area, arithmetic mean and root-mean-square roughness, as well as radial wavelength of the microrelief.

**Fig. 6.** Criterion dependence of the arithmetic mean surface roughness of Ag<sub>4</sub>Pd alloy on time of anodic modification,  $E_{\text{mod}} = 888$  mV



УДК 544.653.22+539.211

## ЛОКАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag,Pd-СПЛАВОВ

© 2018 Е. В. Бедова, М. В. Гречкина, О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2018

**Аннотация.** Локальные характеристики шероховатости поверхности поликристаллических твердых растворов системы Ag-Pd (4 и 8 ат.% Pd) после их потенциостатического электрохимического селективного растворения в кислой нитратной водной среде определены с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Качественный анализ СЭМ- и АСМ-микрофотографий подтверждает существенное морфологическое развитие поверхности Ag,Pd-сплавов из-за образования пор и трещин, вызванного избирательным вытравливанием электроотрицательного компонента (серебра) и перекристаллизацией электроположительного компонента (палладия) в собственную высокоразвитую фазу. Количественным анализом АСМ-данных определены численные значения основных характеристик локальной шероховатости анодно-модифицированных сплавов. Отрицательное значение коэффициента поверхностной асимметрии указывает на образование глубоких полостей во время процесса селективного растворения. Средняя микро- и нанощероховатость поверхности сплавов Ag<sub>4</sub>Pd и Ag<sub>8</sub>Pd не зависит от размера зоны АСМ-сканирования, если он превышает несколько десятков микрометров, а также увеличивается с анодным потенциалом и электрическим зарядом электрохимической модификации. Данный эффект можно объяснить существенным повышением скорости анодного растворения серебра из сплавов в закритической области анодной поляризации, что приводит к образованию более глубоких поверхностных дефектов. Увеличение средней высоты неровностей поверхности со временем модификации подчиняется закону квадратного корня, что косвенно подтверждает нестационарную диффузионную кинетику процесса селективного растворения. Варьирование анодного потенциала и электрического заряда позволяет оптимизировать условия электрохимического синтеза электродных Ag,Pd-материалов с заданными значениями среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости. В предположении, что микропрофиль поверхности Ag,Pd-сплавов описывается гармонической синусоидальной функцией, подтверждена линейная зависимость фактора шероховатости от времени селективного растворения.

**Ключевые слова:** селективное растворение, Ag,Pd-сплавы, шероховатость поверхности, СЭМ, АСМ.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/627>

## REFERENCES

1. Bard A. J., Stratmann M., Frankel G. S. *Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and Oxide Films*. Weinheim, Wiley-VCH, 2003, 745 p.
2. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, 2007, 632 p.
3. Kaesche H. *Corrosion of Metals. Physicochemical Principles and Current Problems*. Berlin, Springer-Verlag, 2003, 601 p.
4. Marshakov I. K., Vvedenskii A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korroziya splavov* [Anodic Dissolution and Selective Corrosion of Alloys]. Voronezh, VSU Publ., 1988, 208 p. (in Russ.)
5. Zhang Z., Wang Y., Qi Z., Somsen C., Wang X., Zhao C. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, p. 6042–6050. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H>
6. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J., Wang L., Feng W. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, vol. 208, no. 5, pp. 152–159. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1016/j.micromeso.2015.01.017
7. Zhang Z., Wang Y., Qi Z., Zhang W., Qin J., Frenzel J. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 29, pp. 12629–12636. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1021/jp811445a
8. Yeh W. J., Chava S. *J. Vac. Sci. Tech. B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2009, vol. 27, no. 2, pp. 923–927. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1116/1.3032903
9. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. *Nature*, 2001, vol. 410, no. 6827, pp. 450–453. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1038/35068529
10. Detsi E., Schootbrugge M., Punzhin S., Onck P.R., Hosson J. T. M. *Scripta Materialia*, 2011, vol. 64, pp. 319–322. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1016/j.scriptamat.2010.10.023
11. Nakamada M., Mabuchi M. *Materials Transactions*, 2009, vol. 50, no. 3, p. 431–435. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.2320/matertrans.MBW200825
12. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York, J. Wiley & Sons, 2000, 856 p.
13. McNaught A. D., Wilkinson A. *Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book*. New York, Blackwell Science, 1997, 464 p.
14. Trasatti S., Petrii O. A. *Pure Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, no. 5, pp. 711–734. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1351/pac199163050711
15. Arutyunov P. A., Tolstikhina A. L., Demidov V. N. // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1999, vol. 65, no. 9, pp. 27–37. (in Russ.)
16. Kozaderov O. A., Dorokhov A. V., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 411–418. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1134/S2070205112040089
17. Shchablykina G. E., Bobrinskaya E. V., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals*, 1998, vol. 34, no. 1, pp. 6–9. (in Russ.)
18. Kozaderov O. A. Diss. doct. chem. nauk. Voronezh, 2016. 361 p. (in Russ.)
19. Tong W. M., Williams R. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1994, vol. 45, pp. 401–438. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1146/annurev.pc.45.100194.002153
20. Collins G. W., Letts S. A., Fearon E. M., McEachern R. L., Bernat T. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 73, no. 5, pp. 708–711. DOI: <https://doi.org/10.1039/B904052H> 10.1103/PhysRevLett.73.708
21. Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. *Massoperenos i fazoobrazovaniye pri anodnom selektivnom rastvorenii homogennykh splavov* [Mass transfer and phase formation during anodic selective dissolution of homogeneous alloys]. Voronezh, Nauchnaya kniga Publ., 2014, 288 p. (in Russ.)
22. Ikonnikova E. V., Grechkina M. V., Kozaderov O. A. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, no. 1, pp. 34–37. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2014/01/2014-01-06.pdf> (in Russ.)

Бедова Евгения Валерьевна – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208538; e-mail: [iev.vsu@mail.ru](mailto:iev.vsu@mail.ru)

Гречкина Маргарита Владимировна – ведущий инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: [grechkina\\_m@mail.ru](mailto:grechkina_m@mail.ru)

Козадеров Олег Александрович – д. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(473) 2208538; e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

Eugenia V. Bedova – postgraduate, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(473) 2208538, e-mail: [iev.vsu@mail.ru](mailto:iev.vsu@mail.ru)

Margarita V. Grechkina – Leading Engineer, Semiconductor Physics and Microelectronics Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(473) 2208481, e-mail: [grechkina\\_m@mail.ru](mailto:grechkina_m@mail.ru)

Oleg A. Kozaderov – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(473) 2208538; e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

## ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОММУТАЦИОННЫХ СЛОЁВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВЕТВЯХ *p*-ТИПА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРНЫХ БАТАРЕЙ

© 2018 Е. К. Белоногов<sup>1,2</sup>, В. А. Дыбов<sup>1</sup>, А. В. Костюченко<sup>1</sup>, С. Б. Куцев<sup>1</sup>, Д. В. Сериков<sup>1</sup>, С. А. Солдатенко<sup>1</sup>, Е. Н. Федорова<sup>1</sup>, М. А. Погорелова<sup>1</sup>, А. О. Росляков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: dybovvlad@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2018

**Аннотация.** Проведены сравнительные исследования фазового состава, морфологии, твердости и адгезии поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  *p*-типа проводимости, полученных методом горячего прессования, после модификации поверхности различными методами (механическая обработка (МП), импульсная фотонная обработка (ИФО), электрохимическая полировка (ЭХП)). Установлено, что МП упрочняет приповерхностный слой, повышает в 2 раза адгезию коммутационных барьерных слоев Mo–Ni. Последующие ЭХП повышает адгезию слоев Mo–Ni в 1.3 раза, а ИФО в 1.4 раза в сравнении с ветвями после МП.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, теллурид висмута, модификация поверхности, барьерный слой, фазовый состав, твердость, адгезия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/629>

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности термоэлектрических устройств является актуальной задачей альтернативной энергетики. Ее решение проводится в основном по двум направлениям: поиск новых термоэлектрических материалов и технологий их синтеза; разработка высоконадежных способов коммутационного соединения металл – полупроводник. Анализ работ за последнее десятилетие показал, что прогресс в решении этой задачи достигнут главным образом за счет первого направления. По второму направлению прогресс не столь очевиден. Сегодня основная технологическая проблема – недостаточная адгезионная прочность коммутационных соединений [1].

В качестве материалов ветвей термоэлектрических батарей, эффективно работающих в диапазоне умеренных температур от 373 до 523 К, широкое распространение получили твердые растворы на основе теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), содержащие Se и Sb, из которых могут быть созданы ветви как *n*-, так и *p*-типа [2]. Коммутация ветвей *n*- и *p*-типа в термоэлектрическом элементе обычно осущест-

вляется посредством проводящих шин (Cu, Ag и Al). Для спайки полупроводника с коммутационной шиной используются припои: Sn–Sb, Sn–Cu, Sn–Ag, Sn–Ag–Bi–Cu, Sn–Bi и Bi–Sb. Чтобы предотвратить диффузию элементов припоя и проводящей шины в объем полупроводниковой ветви на ее поверхности создается различными способами тонкий проводящий барьерный слой (Ni, Mo, Ni–P, Co, Ta–Si–N), характеризующийся низкой диффузионной подвижностью элементов, высокой адгезией к материалам припоя и ветвей [3, 4]. Согласно требованиям к барьерной металлизации на термоэлектрических ветвях из теллурида висмута контакты должны иметь сопротивление не более  $10^{-9}$  Ом·м<sup>2</sup> и прочность сцепления не менее 8 Н/мм<sup>2</sup> [5].

Как показали исследования, основной причиной деградации коммутационных контактов при эксплуатации термоэлементов на основе теллурида висмута являются низкие прочностные свойства этого материала и недостаточная адгезия барьерного слоя металлизации с поверхностью полупроводниковой ветви [6]. Несмотря на актуальность проблемы, ее решению уделяется сравнительно мало внимания.

Как показано в отдельных работах, повысить адгезионную прочность возможно в результате обработки поверхности термоэлектрических ветвей различными методами [7–10]. Например, методы электрохимической полировки и ультразвуковой обработки позволяют увеличить адгезию металлизации до 19 Н/мм<sup>2</sup> и получить омические контакты с сопротивлением не более 10<sup>-10</sup> Ом/мм<sup>2</sup> на образцах твердых растворов халькогенидов висмута [7]. Однако создание гладкой и химически чистой поверхности полупроводниковых ветвей не является достаточным условием для надежных, прочных и воспроизводимых электрических характеристик контакта. Низкая шероховатость, полученная в работе [8], целесообразна для термоэлементов, используемых в микроэлектронике. Напротив, в ветвях для мощных силовых термогенераторных батарей развитая поверхность более эффективна, так как позволяет увеличить не только адгезию барьерного слоя, но и повысить добротность термоэлемента [9, 10].

Ранее авторами данной статьи были проведены исследование влияния различных способов подготовки поверхности ветвей на основе твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> *n*-типа на адгезию барьерной металлизации на основе молибдена и никеля [11, 12]. Показано, что механическая полировка термоэлектрических ветвей упрочняет приповерхностный слой ветвей *n*-типа и повышает адгезию коммутационных барьерных слоев Mo–Ni более чем в 4 раза. Показана возможность модификации поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> *n*-типа методом импульсной фотонной обработки. В работе [6] установлено, что характер разрушения в приконтактной области ветвей *n*- и *p*-типа различен.

Поэтому целью данной работы стало исследование фазового состава, морфологии, твердости и адгезионных свойств поверхности полупроводниковых термоэлектрических ветвей Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (*p*-тип проводимости), полученных методом горячего прессования, после различных видов модификации поверхности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полупроводниковые кольца *p*-типа проводимости на основе твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> получали путем холодного (удельное давление прессования 2.0±0.5 т/см<sup>2</sup>, время прессования 7.5±2.5 с) и последующего горячего (удельное

давление прессования 5.5±0.5 т/см<sup>2</sup>, температура 640±10 К, время прессования 5 мин) изостатического прессования в вакууме (10<sup>-2</sup> Па) порошков соответствующего состава и отжига полупроводниковых заготовок материала при *T* = 570 К в течение 24 часов в вакууме (10<sup>-1</sup> Па). Затем кольца подвергали резке алмазным диском на ветви.

Способы модификации полупроводниковых ветвей перед нанесением металлических пленок Mo и Ni, применяемые в данной работе, приведены в табл. 1.

Первоначально все образцы подвергали механической обработке, которую проводили на диске с наждачной бумагой с карбидокремниевым абразивом различной зернистостью (от P2000 до P5000), до получения зеркальной поверхности. Затем, для отдельных образцов проводили импульсную фотонную обработку мощным излучением ксеноновых ламп (длина волны 0.2–1.2 мкм) в атмосфере Ag при следующих режимах: двукратное облучение пакетом импульсов длительностью 10<sup>-2</sup> с за 0.8 с, что соответствовало энергии излучения, поступающей на образец (*E<sub>п</sub>*), ~ 80 Дж/см<sup>2</sup>.

Для другой части образцов проводили ЭХП с целью удаления поврежденного механической обработкой поверхностного слоя полупроводника, а также очистки поверхности от оксидов и адсорбированных загрязнений. Для осуществления ЭХП, обрабатываемую ветвь в качестве анода между двумя графитовыми катодами помещали в ванну с электролитом. Для ЭХП использовали электролит состава: КОН – 90 г/л; H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> – 65 г/л, дистиллированная вода 845 г/л [13]. Процесс ЭХП проводили при комнатной температуре в течение 1 мин при плотности тока 120 мА/см<sup>2</sup> и напряжении 9 В.

**Таблица 1.** Способы модифицирования поверхности полупроводниковых ветвей

[Table 1. Surface modification methods of the semiconductor branches]

Номер группы [Group number]	Обработка [Treatment]
1	МП [MP]
2	МП+ИФО [MP+PPT]
3	МП+ЭХП [MP+EP]
МП – механическая полировка; [MP – mechanical polishing] ИФО – импульсная фотонная обработка [PPT – pulse photon treatment]; ЭХП – электрохимическая полировка [EP – electrochemical polishing].	

Для удаления продуктов реакции после ЭХП ветви промывали в дистиллированной воде и проводили ультразвуковую обработку в изопропиловом спирте.

В качестве коммутационного слоя использовали никель, а в качестве барьерного – молибден. Послойное нанесение металлических слоев Mo и Ni на подготовленные поверхности полупроводниковых ветвей проводили методом магнетронного распыления соответствующих мишеней в среде Ar ( $4.2 \cdot 10^{-4}$  мм. рт. ст.) на установке УВН-74М. Нагрев ветвей до 470 К осуществляли с помощью ИК ламп. Мощность магнетрона с Mo мишенью составляла 900 Вт, магнетрона с Ni мишенью 600 Вт соответственно. Скорость конденсации молибдена при этих параметрах составляла 3.3 нм/с, никеля – 1.8 нм/с.

Исследование фазового состава образцов производили методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D2 Phaser). Рельеф и шероховатость поверхности образцов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (NT-MDT Solver P47). Твердость образцов исследовали методом измерительного наноиндентирования на нанотвердомере Nano Hardness Tester (CSM Instruments) с алмазным индентором Берковича. Максимальная величина нагрузки на индентор составляла 10.0 мН и 200.0 мН. Скорость нагружения при индентировании составляла 15 и 300 мН/мин соответственно. Значения твердости по Мейру и модуля Юнга поверхностного слоя образцов определяли по методу Оливера и Фара согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Данный блок обработки результатов входит в математический пакет программы «Indentation», прилагаемой к нанотвердомеру. Измерение адгезии покрытий к ветвям осуществляли методом испытаний на сдвиг согласно ГОСТ Р 52641-2006 на разрывной машине РПМ-10МГ4. Нагрузку осуществляли при постоянной скорости поперечного перемещения, равной 1.0 мм/мин. Вычисление адгезии покрытий производили по формуле  $R = P/F$ , где  $P$  – максимальное значение нагрузки,  $F$  – площадь клеевого соединения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

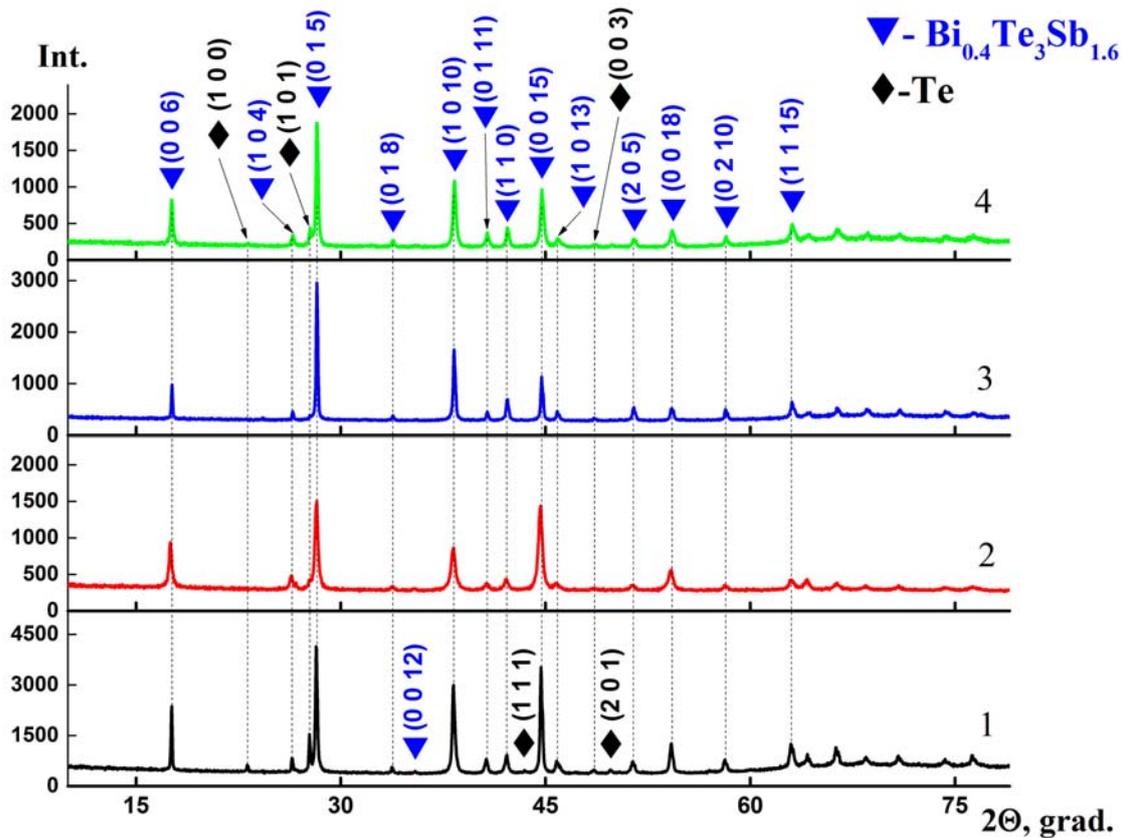
### Фазовый состав, морфология и твердость поверхности полупроводниковых ветвей

**Фазовый состав.** На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие фазовый состав поверхностных слоев полупроводниковых ветвей до и после модификации поверхности разными способами.

На дифрактограмме исходной ветви (*кривая 1*) присутствуют отражения, соответствующие ромбоэдрической решетке  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  ( $R\bar{3}m$ ) [14]. Относительно высокая интенсивность отражений (006)  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  свидетельствует о наличии преимущественной текстуры с осью зоны  $\langle 0001 \rangle$ . Кроме того, наблюдаются отражения, соответствующие гексагональной решетке Te. Присутствие отражений Te может быть обусловлено массопереносом Te в результате сублимации и последующей конденсации его на поверхность образцов в процессе термического отжига в вакууме.

На дифрактограмме ветвей после модификации поверхности методами МП и МП+ЭХП наблюдаются отражения, соответствующие только решетке  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . Отсутствие пиков, соответствующих решетке Te, свидетельствует об удалении с поверхности включений данной фазы в указанных процессах. Как видно из рис. 1, для образцов, прошедших МП поверхности ветвей, наблюдается уширение дифракционных пиков и уменьшение интенсивности пика (006). Данные изменения свидетельствуют о том, что в приповерхностном слое происходит уменьшение размера зерен и появление зерен произвольной ориентации. Уширению дифракционных максимумов также могут способствовать напряжения, возникающие в приповерхностных слоях в результате их деформации.

Для ветвей, прошедших МП+ИФО, происходит незначительное уменьшение ширины пиков и появление пиков соответствующих кристаллической фазы Te. Данные изменения связаны с процессами рекристаллизации, происходящими на поверхности ветвей (при ИФО на поверхности ветвей создаются температуры  $\sim 800$  К). Выделение фазы Te в приповерхностной области вследствие термообработки и ИФО обусловлено температурной зависимостью ширины области гомогенности соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на диаграмме состояния [15]. В диапазоне температур от 670 до 858 К ширина области гомогенности монотонно сужается, поэтому при изотермической выдержке в этом диапазоне исходного гомогенного состава с избытком теллура происходит его выделение в виде отдельной фазы, как правило, на границах зерен  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . При медленном охлаждении полупроводниковых ветвей сегрегированный Te успевает вернуться в раствор, а при относительно быстром охлаждении, реализуемом в приповерхностной области, включения теллура не успевают растворяться (замороженное состояние).



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы ветвей на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  ( $p$ -тип) до (кривая 1) и после МП (кривая 2), МП+ЭХП (кривая 3) и МП+ИФО (кривая 4)  
**[Fig. 1.** X-ray diffractograms of branches based on solid solution  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  ( $p$ -type) before (curve 1) and after MP (curve 2), MP+EP (curve 3) and MP+PPT (curve 4)]

**Морфология поверхности.** На рис. 2 приведены АСМ сканы и гистограммы распределения высот для исходных образцов и после разных вариантов обработки. Данные анализа приведены в табл. 2.

По данным АСМ исходная поверхность образцов представлена неоднородностями рельефа размером до 1 мкм в латеральном направлении и до 0.5 мкм по высоте (рис. 2a).

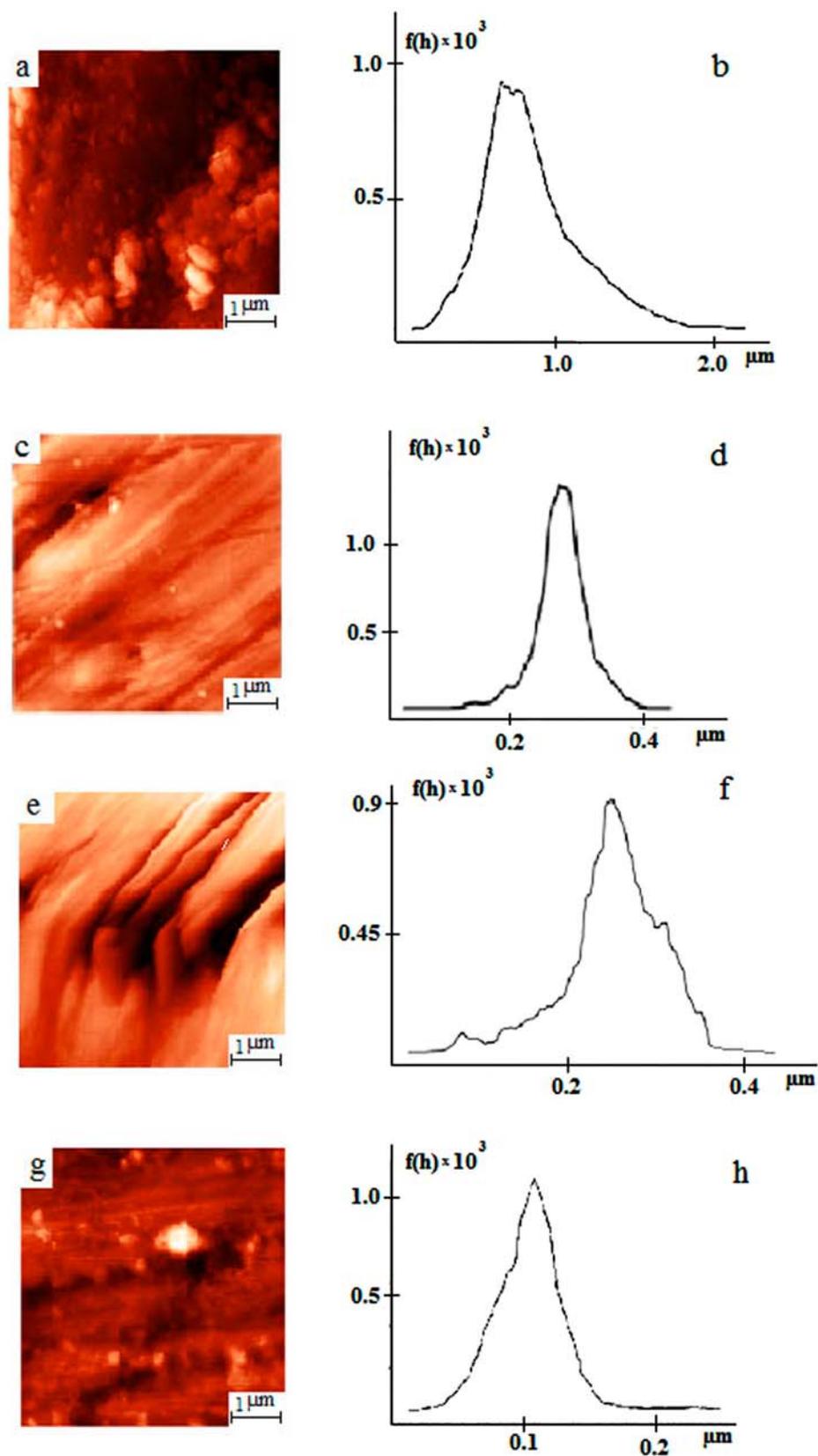
Рельеф поверхности обусловлен конденсацией Те в процессе отжига ветвей, а также пластической деформацией материала (экструзией) в пресс-форме. Кроме того, рельеф поверхности ветвей наследует неровности (шероховатость) пресс-формы. Все конденсационные и деформационные изменения шероховатости поверхности приводят к ухудшению адгезионных свойств поверхности твердого раствора.

После механической полировки поверхность ветвей  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  имеет неоднородный рельеф (см. рис. 2c), перепад высоты до 0.4 мкм. Асим-

**Таблица 2.** Параметры рельефа поверхности полупроводниковых ветвей теллурида висмута до и после обработок

**[Table 2.** Surface relief parameters of the semiconductor branches of bismuth telluride before and after treatments]

Обработка Поверхности [Surface treatment]	Перепад высоты, нм [Height difference, nm]	Шероховатость на площади 0.01 мм <sup>2</sup> , нм [Roughness on the area of 0.01 mm <sup>2</sup> , nm]
Исходный образец [source sample]	1400	120
МП [MP]	450	35
МП+ЭХП [MP+EP]	400	30
МП+ИФО [MP+PPT]	150	25



**Рис. 2.** АСМ сканы и гистограммы распределения высоты поверхности исходных полупроводниковых ветвей (*a, b*) и прошедших МП (*c, d*), МП+ЭХП (*e, f*) и МП+ИФО (*g, h*)

[**Fig. 2.** AFM scans and histograms of surface height distribution semiconductor branches before (*a, b*) and past MP (*c, d*), MP+EP (*e, f*) and MP+PPT (*g, h*)]

метрия гистограммы указывает на доминирование впадин над выступами, следовательно, полировка успешно устраняет выступы материала, но микротрещины и впадины не ликвидирует. Артефактами механической полировки служат царапины, а также дисперсные частицы на поверхности ветви. На АСМ скане (рис. 2e) поверхности образцов после ЭХП выявлены протяженные углубления с перепадом высоты более 0.5 мкм. При этом характер выступов и углублений непрямолинейный, характерный для электрохимического травления, отличающегося селективной скоростью по поверхности образца. Следы механической полировки отсутствуют. Асимметрия гистограммы распределения высоты рельефа указывает на преобладание протяженных выступов над остальными дефектами поверхности.

В результате ИФО механически полированных ветвей (рис. 2g) происходит формирование рельефа, содержащего дефекты в виде неоднородностей сферической формы, возможная природа появления которых – рекристаллизация кристаллитов в приповерхностном слое и конденсация теллура в процессе ИФО.

**Механические свойства.** В табл. 3 представлены величины твердости ( $H$ ) и модуля упругости ( $E$ ) приповерхностного слоя полупроводниковых ветвей, прошедших различные виды обработки.

Известно, что твердость высокодисперсных покрытий из твердых растворов на основе теллурида висмута до 2.5 раз выше твердости монокристаллов соответствующего состава [16]. Модуль Юнга в крупнозеренном (размер зерен ~ 20 мкм) теллу-

риде висмута с одноосной текстурой [0001] минимален вдоль направления [0001] и составляет около 32 ГПа; а при высокой дисперсности зеренной структуры (средний размер зерен около 0.2 мкм) и произвольной ориентации зерен модуль Юнга теллурида висмута составляет около 48 ГПа [17].

Как следует из табл. 3, в результате механической полировки наблюдается возрастание твердости и модуля Юнга приповерхностного слоя ветвей при нагрузке 10 Н и их снижение при нагрузке 200 мН. Наблюдаемый результат можно связать с удалением в процессе механической полировки нарушенного слоя в приповерхностной области исходных ветвей, который отличается от внутренних областей, как химическим составом, так и субструктурой. Вместо удаленного слоя формируется относительно тонкий деформированный слой, имеющий дисперсную зёрненную структуру. Полученные при малой нагрузке на индентор (10 мН) величины  $H$  и  $E$  характеризуют только приповерхностный слой, а при нагрузке 200 мН в случае полированной ветви вклад в величины  $H$  и  $E$  вносят внутренние слои с крупнозёрненной структурой.

ЭХП приводит к удалению деформированного приповерхностного слоя, поэтому наблюдаемые при обеих нагрузках величины  $H$  и  $E$  отражают упругие свойства слоев ветвей, состоящих из микрочастиц внутренних слоев материала.

ИФО механически полированных ветвей приводит к рекристаллизации и формированию приповерхностных слоев с произвольной ориентацией зерен относительно большой толщины по сравнению с глубиной проникновения индентора. Следствием этого являются близкие значения  $H$  для обеих нагрузок индентирования. Снижение  $H$  и  $E$  при ИФО по сравнению с механически полированными ветвями может быть связано с формированием закрытой пористости в объеме рекристаллизованного слоя.

**Адгезионные свойства приповерхностного слоя ветвей**

Исследование адгезионных свойств полупроводниковых ветвей проводили на образцах с нанесенными металлическими слоями на боковые поверхности. В результате изостатического прессования крупные кристаллиты  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ , как правило, расположены так, что их плоскости спайности составляют небольшой угол с плоскостью поверхности образца.

В гетероструктурах полупроводник–металл (Mo, Ni), у которых модифицирование поверхнос-

**Таблица 3.** Твердость и модуль упругости приповерхностного слоя полупроводниковой ветви, прошедшей различные виды обработки  
 [Table 3. Hardness and elastic modulus of the surface layer of a semiconductor branch that have passed various processing]

$F$ , мН [ $F$ , mN]	10		200	
	$H$ , ГПа [ $H$ , GPa]	$E$ , ГПа [ $E$ , GPa]	$H$ , ГПа [ $H$ , GPa]	$E$ , ГПа [ $E$ , GPa]
Без обработки [Without treatment]	1.3	33.5	1.0	31.2
МП [MP]	1.5	36.8	0.8	29.7
МП+ЭХП [MP+EP]	1.0	28.6	0.7	25.9
МП+ИФО [MP+PRT]	1.1	31.8	1.0	29.2

ти ветвей осуществляли МП или МП+ЭХП, методом рентгеновской дифрактометрии были выявлены три кристаллические фазы: Mo, Ni и  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ , а при МП+ИФО – четыре: Mo, Ni,  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  и Te. Полученные данные свидетельствуют о том, что при конденсации металлических слоев на поверхность полупроводниковой ветви на межфазной границе полупроводник–металл химического взаимодействия компонентов с образованием дополнительных кристаллических фаз не происходит.

После испытаний на сдвиг у поверхности отрыва на ветви присутствует только фаза с решеткой  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ , что свидетельствует о разрушении гетероструктуры по межфазной границе полупроводник–металл (адгезионное разрушение) или по объему полупроводника (когезионное разрушение). Исследование поверхности слоев Mo показало, что наряду с участками чистого металла присутствуют и участки с фазой  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ , что говорит о смешанном механизме разрушения гетероструктуры.

Данные о величине адгезии покрытий и характере разрушения гетероструктур полупроводниковая ветвь – металлические слои, установленные по результатам СЗМ поверхности отрыва со стороны покрытия, представлены в табл. 4.

Для покрытий, полученных на немодифицированной поверхности ветвей, величина адгезии минимальная и составляет 1.2–2.1 МПа. Это может быть обусловлено высокой дефектностью (трещины, поры) приповерхностного слоя полупроводниковой ветви.

Как видно из табл. 4, МП ветвей *p*-типа повышает адгезию коммутационных барьерных слоев Mo–Ni в 2 раза по сравнению с адгезией слоев Mo–Ni на поверхности необработанных ветвей. Очевидно, это связано с одной стороны с уменьшением объемных дефектов исходной поверхности и, как показано выше, упрочнением приповерхностного слоя.

Низкую величину адгезии ~ 1.2 МПа после МП+ЭПХ наблюдали только на образцах, у которых МП удаляли поверхностный слой малой толщины (до 0.1 мм); на поверхности ветвей оставался текстурированный слой с крупными зернами, у которых плоскости спайности расположены параллельно боковой поверхности ветви. В этом случае разрушение происходило по объему полупроводника по плоскостям спайности, то есть по когезионному механизму. Повышение адгезии покрытий на ветвях после ЭХП наблюдается в тех случаях, когда в результате МП удаляли поверхностный слой ветви относительно большой толщины (0.1–0.2 мм). В этом случае текстурированный слой боковой поверхности практически удалялся, и разрушение происходило по объему полупроводника и по межфазной границе полупроводник–металл.

Величина адгезии 2.3 МПа для ветвей, прошедших ИФО, относится к однократной ИФО. Двукратная ИФО, выполняемая после механической полировки, приводит к повышению адгезии до 3.9 МПа. В обоих случаях после ИФО механизм разрушения происходил по объему полупроводника и по межфазной границе полупроводник–металл.

**Таблица 4.** Величины адгезии покрытий и характер разрушения гетероструктур полупроводниковая ветвь – металлические слои

[Table 4. Adhesion values of coatings and the nature of the destruction of heterostructures semiconductor branch – metal layers]

	$R_{\text{сдвиг}}$ , МПа [ $R_{\text{shift}}$ , МПа]	Характер разрушения [Nature of destruction]
Без обработки [Without treatment]	1.2–2.1	когезионный: по объему полупроводника [cohesive: by semiconductor volume]
МП [MP]	2.3–2.7	смешанный: по объему полупроводника и по межфазной границе полупроводник–металл [mixed: by semiconductor volume and semiconductor–metal interface]
МП+ЭХП [MP+EP]	1.2–3.7	1.2 МПа – когезионный: по объему полупроводника по слоям спайности; 3.7 МПа – смешанный: по объему полупроводника и по межфазной границе полупроводник–металл [1.2 МПа – cohesive: by the volume of the semiconductor in the layers of cleavage; 3.7 МПа – mixed: by semiconductor volume and semiconductor–metal interface]
МП+ИФО [MP+PPT]	2.3–3.9	смешанный: по объему полупроводника и по межфазной границе полупроводник–металл [mixed: by semiconductor volume and semiconductor – metal interface]

## ВЫВОДЫ

Установлено, что подготовка поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа методом механической полировки термоэлектрических ветвей  $p$ -типа упрочняет приповерхностный слой твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , а также повышает адгезию коммутационных барьерных слоев  $\text{Mo-Ni}$  в 2 раза по сравнению с адгезией слоев  $\text{Mo-Ni}$  на поверхности необработанных ветвей. Последующая электрохимическая полировка повышает адгезию слоев  $\text{Mo-Ni}$  в 1.3 раза, а импульсная фотонная обработка в 1.4 раза по сравнению с механически полированными ветвями.

Показано, что энергетическое воздействие ИФО стимулирует локальную рекристаллизацию дефектного слоя у поверхности полупроводниковых ветвей на глубине 100–200 нм и увеличивает твердость приповерхностных слоев твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в 1.2 раза.

*Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования им. проф. Ю. М. Борисова ВГТУ, Центрально-Черноземного коллективного центра анализа структуры, элементного и химического состава материалов ВГТУ и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010г. №218 (Договор № 03.G25.31.0246).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Освенский В. Б., Каратаев В. В., Малькова Н. В. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, 2002, с. 70–73.
2. Xie W., Tang X., Yan Y., et al. // *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, № 10, p. 102111. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3097026>
3. Brostow W., Datashvili T., Hagg Lobland H. E., et al. // *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, № 22, pp. 2931–2936. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.335>
4. Громов Д. Г., Штерн Ю. И., Рогачев М. С. и др. // *Неорганические материалы*, 2016, т. 52, № 11, с. 1206–1210. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X16110038>
5. Stern Yu. I., Shtern M. Yu., Sherchenkov A. A. // *Russ. Microelectron.*, 2012, vol. 41, № 7, pp. 393–399. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063739712070098>
6. Yang N. Y. C., Morales, A. M. *Morales Metallurgy, Thermal Stability, and Failure Mode of the Commercial Bi-Te-based Thermoelectric Modules*. Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2009, p. 60. DOI: <https://doi.org/10.2172/957291>
7. Shtern, Y. I., Mironov R. E., Shtern M. Y., Sherchenkov A. A. and Rogachev M. S. // *Acta Physica Polonica A*, 2016, vol. 129, № 4, pp. 785–787. DOI: <https://doi.org/10.12693/aphyspola.129.785>
8. Feng H.-P., Yu B., Chen Sh., et al. // *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3079–3084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.008>
9. Симкин А. В., Бирюков А. В., Репников Н. И., Иванов О. Н. // *Термоэлектричество*, 2012, № 2, с. 76–82.
10. Марченко О. В., Кашин А. П., Лозбин В. И. *Методы расчета термоэлектрических генераторов*. Сибирская издательская фирма «Наука» РАН, 1995, с. 222.
11. Белоногов Е. К., Дыбов В. А., Костюченко А. В. и др. // *Вестник ВГТУ*, 2017, т. 13, № 6, с. 110–116.
12. Белоногов Е. К., Дыбов В. А., Костюченко А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. т. 19, № 4, с. 479–488. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/226>
13. Tewari K. C., Gandotra V. K., Padmavati M. V. G., Singh A., Vedeshwar A. G. // *Materials Chemistry and Physics*, 2001, vol. 72, pp. 72–76. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(01\)00312-1](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00312-1)
14. *Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds*. JCPDS, Pennsylvania 19081, U.S.A., 1977, p. 17.
15. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$* . Изд. -во «Наука», 1972, 161 с.
16. Tasi C.-H., Tseng Y.-C., Jian S.-R., et al. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 619, pp. 834–838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.028>
17. Santamarina J. A., Alkorta J., Sevillano J. G. // *J. Mater. Res.*, 2015, vol. 30, № 17, pp. 2593–2604. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.170>

## INCREASE IN THE ADHESIVE PROPERTIES OF COMMUTATION LAYERS ON SEMICONDUCTOR *p*-TYPE BRANCHES OF THERMOELECTRIC GENERATOR BATTERIES

© 2018 E. K. Belonogov<sup>1,2</sup>, V. A. Dybov<sup>1</sup>, A. V. Kostyuchenko<sup>1</sup>, S. B. Kushev<sup>1</sup>, D. V. Serikov<sup>1</sup>, S. A. Soldatenko<sup>1</sup>, E. N. Fedorova<sup>1</sup>, M. A. Pogorelova<sup>1</sup>, A. O. Roslyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, 14, Moscow ave., 394026 Voronezh, Russia

<sup>2</sup>Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia

e-mail: dybovvlad@gmail.com

Received 06.11.2018

**Abstract.** Existing studies demonstrate that the main cause of the degradation of switching contacts during the operation of thermoelements based on bismuth telluride are the low strength properties of this material and the insufficient adhesion of the barrier metallization layer to the surface of the semiconductor branch.

The objective of this paper is to study the phase composition, morphology, hardness and adhesive properties of the surface of the semiconductor thermoelectric branches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  (*p*-type conductivity) obtained by hot pressing, after various types of surface modification.

*P*-type semiconductor branches based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  solid solution were obtained by cold and subsequent hot isostatic pressing in vacuum ( $10^{-2}$  Pa) of respective powders and annealing semiconductor material blanks at  $T = 570$  K for 24 hours in vacuum ( $10^{-1}$  Pa). Surface modification of semiconductor branches was carried out by mechanical polishing and subsequent electrochemical polishing or pulsed photon treatment with incoherent light. Mechanical polishing was performed on a carbide-silicon abrasive disc with different grain sizes (from P2000 to P5000), to obtain a mirror surface.

Pulsed photon treatment was performed by means of the radiation of xenon lamps (wavelength 0.2–1.2  $\mu\text{m}$ ) in an Ar atmosphere under the following conditions: double irradiation with a set of pulses with a duration of  $10^{-2}$  s in 0.8 s, which corresponds to the radiation energy reaching the sample (EP),  $\sim 80$  J/cm<sup>2</sup>.

Electrochemical polishing was carried out in the following electrolyte composition: KOH – 90 g/l;  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – 65 g/l, distilled water 845 g/l.

Nickel was used as the switching layer, and molybdenum was used as the barrier layer. The layered deposition of metallic layers (Mo and Ni) onto the prepared surfaces of semiconductor branches was applied by magnetron sputtering of the corresponding targets in Ar.

The phase analyses were performed by X-ray diffractometry (Bruker D2 Phaser). The relief and surface roughness of the samples were studied by atomic force microscopy (NT-MDT Solver P47). The hardness of the samples was measured by nanoindentation method. The adhesion of coatings to the branches was determined by the shear on the tensile testing machine RPM-10MG4.

It has been determined that mechanical polishing of the *p*-type semiconductor branches based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  solid solution results in surface hardening, and also increases the adhesion of the Mo–Ni switching barrier layers by a factor of 2 compared with the adhesion of Mo–Ni layers on the surface of untreated branches. Subsequent electrochemical polishing increases the adhesion of Mo–Ni layers by 1.3 times, and pulsed photon treatment by 1.4 times compared with mechanically polished branches.

It is shown that the energy effect of an PPT stimulates local recrystallization of the defective layer near the surface of semiconductor branches at a depth of 100–200 nm and increases the hardness of the near-surface layers of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  solid solution by 1.2 times.

**Keywords:** thermoelectricity, bismuth telluride, surface modification, barrier layer, phase composition, hardness, adhesion.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/629>

## ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed using the scientific equipment of the Center for collective use of them. prof. Yu.M. Borisov, Voronezh State University, Central Chernozem Collective Center for Analysis of the Structure, Elemental and Chemical Composition of Materials of the Voronezh State Technical University and with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the Russian Federation Government Resolution of April 9, 2010 No. 218 (Contract No. 03. G25.31.0246).

## REFERENCES

1. Osvensky V. B., Karataev V. V., Malkova N. V. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* [Materials of Electronics Engineering], 2012, pp. 70-73. (in Russ.)
2. Xie W., Tang X., Yan Y., et al. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 94, no. 10, p. 102111. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3097026>
3. Brostow W., Datashvili T., Hagg Lobland H. E., et al. *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, no. 22, pp. 2931–2936. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.335>
4. Gromov D. G., Shtern Yu. I., Rogachev M. S., et al. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52 no. 11, pp. 1132–1136. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168516110030>
5. Stern Yu. I., Shtern M. Yu., Sherchenkov A. A. *Russ. Microelectron.*, 2012, vol. 41, no. 7, pp. 393–399. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063739712070098>
6. Yang N. Y. C., Morales, A. M. *Morales Metallurgy, Thermal Stability, and Failure Mode of the Commercial Bi-Te-based Thermoelectric Modules*. Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550, 2009, p. 60. DOI: <https://doi.org/10.2172/957291>
7. Shtern, Y. I., Mironov R. E., Shtern M. Y., Sherchenkov A. A., Rogachev M. S. // *Acta Physica Polonica A*, 2016, vol. 129, no. 4, pp. 785–787. DOI: <https://doi.org/10.12693/aphyspola.129.785>
8. Feng H.-P., Yu B., Chen Sh., et al. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3079–3084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.008>
9. Simkin A. V., Biryukov A. V., Repnikov N. I., Ivanov O. N. *Journal of Thermoelectricity*, 2012, no. 2, pp. 70–75.
10. Marchenko O. V., Kashin A. P., Lozbin V. I. *Metody rascheta termoelektricheskikh generatorov* [Methods for calculating thermoelectric generators]. Siberian Publishing Company “Nauka” RAS, 1995, p. 222. (in Russ.)
11. Belonogov Ye. K., Dybov V. A., Kostyuchenko A. V. *Vestnik VGTU*, 2017, vol. 13, no. 6, pp. 110–116. (in Russ.)
12. Belonogov Ye. K., Dybov V. A., Kostyuchenko A. V., et al. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 479–488. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/226> (in Russ.)
13. Tewari K. C., Gandotra V. K., Padmavati M. V. G., Singh A., Vedeshwar A. G. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, vol. 72, pp. 72–76. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(01\)00312-1](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00312-1)
14. *Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds*. JCPDS, Pennsylvania 19081, U.S.A., 1977, p. 17.
15. Goltsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. *Semiconductor Thermoelectric Materials Based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. Nauka Publ., 1972. 161 p. (in Russ.)
16. Tasi C.-H., Tseng Y.-C., Jian S.-R., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 619, pp. 834–838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.028>
17. Santamagna J. A., Alkorta J., Sevillano J. G. J. *J. Mater. Res.*, 2015, vol. 30, no. 17, pp. 2593–2604. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.170>

---

Белоногов Евгений Константинович – д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: [ekbelonogov@mail.ru](mailto:ekbelonogov@mail.ru)

Дыбов Владислав Анатольевич – м. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: [dybovvlad@gmail.com](mailto:dybovvlad@gmail.com)

Костюченко Александр Викторович – к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: [av-kostuchenko@mail.ru](mailto:av-kostuchenko@mail.ru)

Evgenii K. Belonogov – Dr. Sci. (Phys.-Math), Full Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: [ekbelonogov@mail.ru](mailto:ekbelonogov@mail.ru)

Vladislav A. Dybov – Junior Researcher, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: [dybovvlad@gmail.com](mailto:dybovvlad@gmail.com)

Aleksandr V. Kostyuchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math), Head of Laboratory, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: [av-kostuchenko@mail.ru](mailto:av-kostuchenko@mail.ru)

*Кущев Сергей Борисович* – д. ф.-м. н., профессор, в. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Сериков Дмитрий Владимирович* – м. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: dmitriy.tut@mail.ru

*Солдатенко Сергей Анатольевич* – к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: cossack408@mail.ru

*Федорова Елена Николаевна* – м. н. с., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: en-fedorova@mail.ru

*Погорелова Мария Александровна* – магистр, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: mashapogorelova.97@mail.ru

*Росляков Артем Олегович* – магистр, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2467633, e-mail: rap36@imbox.ru

*Sergei B. Kushev* – Dr. Sci. (Phys.-Math), Full Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: kushev\_sb@mail.ru

*Dmitrii V. Serikov* – Junior Researcher, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: dmitriy.tut@mail.ru

*Sergei A. Soldatenko* – Cand. Sci. (Phys.-Math), Assistant Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel. +7 (473) 2467633, e-mail: cossack408@mail.ru

*Elena N. Fedorova* – Junior Researcher, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: en-fedorova@mail.ru

*Maria A. Pogorelova* – Master's Degree, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: mashapogorelova.97@mail.ru

*Artem O. Roslyakov* – Master's Degree, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian; tel.: +7 (473) 2467633, e-mail: rap36@imbox.ru

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ L, $\alpha$ -АЛАНИНА НА СПОНТАННУЮ ЭВОЛЮЦИЮ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

© 2018 О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. О. Лесникова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: golitsynaom@yandex.ru; drozhdin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию: 30.11.2018

**Аннотация.** Методом атомной силовой микроскопии в режиме пьезоотклика изучена эволюция неравновесной доменной структуры кристаллов чистого триглицинсульфата (ТГС) и с примесью L, $\alpha$ -аланина (АТГС) вблизи температуры фазового перехода  $T_c$  в температурном интервале  $\Delta T_c = T_c - T = 1$  К. В обоих кристаллах экспоненциально уменьшаются со временем общее число доменов  $N$  и полный периметр доменных границ  $L$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , измеренная в слабом переменном электрическом поле. Изрезанность доменных границ в кристалле АТГС сохраняется с течением времени, приводя к росту значений среднего периметра домена  $L/N$ . Средняя скорость спонтанного бокового движения доменных границ в кристалле АТГС меньше чем в ТГС из-за демпфирующего действия дефектов. Вблизи  $T_c$  оба кристалла являются открытыми системами с неконсервативным параметром порядка, и развитие доменной структуры происходит с изменением поверхностного заряда. При удалении от  $T_c$  состояние с сохраняющимся параметром порядка достигается быстрее в дефектном кристалле АТГС.

**Ключевые слова:** атомная силовая микроскопия, триглицинсульфат, L, $\alpha$ -аланин, доменная структура, точка Кюри, кинетика, коэффициент униполярности, скорость доменных границ, периметр доменов.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/630>

### ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование сегнетоэлектрических кристаллов группы триглицинсульфата – ТГС (химическая формула  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) в качестве рабочих элементов пироэлектрических преобразователей сдерживается высокой чувствительностью их доменной структуры к различным внешним воздействиям [1]. Для минимизации этого фактора нестабильности пироэлектрических и иных свойств кристаллы ТГС в процессе роста легируются различными примесями внедрения и замещения (часто в их комбинации), среди которых наиболее эффективной признана примесь L, $\alpha$ -аланина [2]. Более крупная по сравнению с замещаемой молекулой глицина молекула L, $\alpha$ -аланина, имеющая нереверсируемую группу  $\text{CH}_3$ , создает эффективные локальные поля – механических напряжений и электрическое [2], которые ориентируют дипольные моменты близлежащих молекул глицина. Тем самым в кристалле создается высокоуни-

полярное, близкое к монодоменному состояние с одним преимущественным направлением спонтанной поляризации. Эффективные механические напряжения ответственны за сдвиг температуры фазового перехода  $T_c$  в область более высоких температур, а размытие фазового перехода обусловлено локальным электрическим полем [3].

Закономерности процессов перестройки доменной структуры кристаллов ТГС, как чистых, так и дефектных под действием внешних электрических полей изучены достаточно подробно [например, 4], но экспериментальная и теоретическая информация о спонтанной (т. е. не связанной с внешними полями) кинетике доменной структуры этих кристаллов, особенно на незначительном (до 1 К) удалении от точки фазового перехода кристаллов практически отсутствует, и соответствующие исследования являются актуальными.

В настоящей работе исследована эволюция доменной структуры кристаллов ТГС и ТГС+L, $\alpha$ -ала-

нин (АТГС) методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика в температурном интервале шириной  $\Delta T_c = T_c - T = 1$  К вблизи температуры фазового перехода  $T_c$ . Результаты таких исследований номинально чистого ТГС [5, 6] в настоящей работе частично приводятся только для сравнения с соответствующими зависимостями кристалла АТГС.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ

Кристалл АТГС выращивался из пересыщенного раствора соли с содержанием 10 мол. % L, $\alpha$ -аланина методом понижения температуры. Неравномерное вхождение примеси L, $\alpha$ -аланина в объем выращиваемого кристалла приводит к неоднородному распределению поляризации, поэтому униполярность кристалла даже в пределах одной пирамиды роста может меняться [7].

Качество образцов для исследований оценивалось по значениям диэлектрической проницаемости в точке Кюри  $\epsilon_{\max}$ , измеренным в переменном электрическом поле с амплитудой 0.1 В на частоте 1000 Hz с помощью измерителя импеданса Wayne Kerr WK-4270. Использовались образцы со средними размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup> полярного скола по плоскости спайности [010] бруска из пирамиды роста (110). Непосредственно перед измерениями на них в вакууме были напылены серебряные электроды.

Для дальнейших исследований были отобраны образцы АТГС с относительно невысокой униполярностью (внутреннее поле смещения  $E_{\text{вн}} \leq 500$  В см<sup>-1</sup>). Значения  $\epsilon_{\max}$  в режиме охлаждения, соответствующие температуре фазового перехода ( $T_c = 322.5 \div 322.6$  °С), для таких образцов составляли  $\sim 1.0 \div 1.5 \cdot 10^3$ .

Сильнолегированные образцы кристалла АТГС (значения  $\epsilon_{\max} < 10^3$ ) в настоящей работе не исследовались, поскольку сколь-либо заметные спонтанные изменения доменной структуры в них маловероятны. Протестированные образцы длительное время хранились при комнатной температуре в разомкнутом состоянии без каких-либо внешних воздействий. Доменные картины на плоскости (010) были получены с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 Pro с кантилевером NSG11/TiN в контактном режиме пьезоэлектрического отклика. Размеры сканируемой поверхности составляли  $50 \times 50$  мкм. Температура поверхности сегнетоэлектрического образца измерялась терморезистором PT100. Регулятор температуры, смонтированный в головку микроскопа, позволил контролировать и поддерживать заданную температуру образ-

ца в диапазоне  $373 \div 273$  К с точностью не хуже, чем  $\pm 0.05$  К.

«Состаренные» образцы «омолаживались» выдержкой в течение 30 минут в параэлектрической фазе при температуре  $T = 333$  К. Затем они охлаждались со скоростью  $\sim 10$  К мин<sup>-1</sup> до  $T = 324$  К и далее переводились в сегнетоэлектрическую фазу со скоростью, позволяющей минимизировать время установления заданной температуры.

Полученные доменные картины использовались для расчета числа доменов  $N$ , полного периметра доменных границ  $L$ , среднего размера домена  $\langle w \rangle$ , средней скорости  $\langle v \rangle$  движения доменных стенок, коэффициента статической униполярности  $\psi$ .

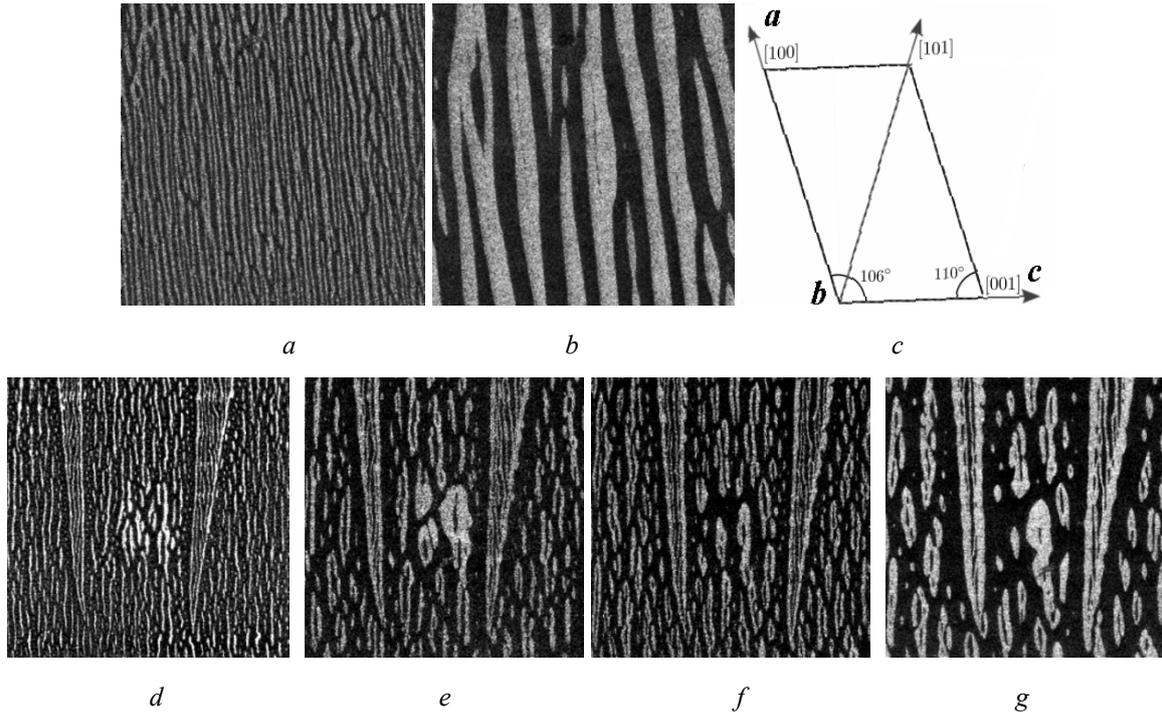
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фрагменты двумерных АСМ изображений поверхности (010) кристалла номинально чистого ТГС при удалениях от точки Кюри равных:  $\Delta T_c = 0.3$  К – *a, b* и кристалла АТГС при  $\Delta T_c = 0.3$  К – *d, e* и  $\Delta T_c = 0.8$  К – *f, g*.

В кристалле АТГС (рис. 1*d-g*) наблюдается более мелкая по сравнению с ТГС (рис. 1*a, b*) ламеллоподобная доменная структура с неровными ветвистыми доменными стенками. Измельчение доменной структуры, характерное для примесных кристаллов [8, 9], в АТГС связано с существованием дополнительных центров зарождения доменов на структурных неоднородностях при частичном замещении глицина L, $\alpha$ -аланином [10].

Развитие доменной структуры в АТГС качественно происходит также как в ТГС: она укрупняется, но менее интенсивно по сравнению с номинально чистым ТГС. Например, через  $\sim 50 \div 60$  минут после перевода в полярную фазу геометрия доменов с характерными изрезанными границами меняется незначительно (рис. 1 *e, g*).

Визуальное сравнение доменных картин позволяет установить только качественное сходство их поведения в разных кристаллах группы ТГС: возникающие при фазовом переходе мелкие, вытянутые примерно вдоль направления [100] домены с размерами, отвечающими параметрам элементарной ячейки кристалла, со временем укрупняются, и этот процесс включает: i) исчезновение мелких доменов внутри крупных доменов противоположной полярности, ii) движение доменных стенок в направлениях [001] и [100], интенсивность которого определяется локальной кривизной границ, приводит, в том числе, к сглаживанию (выпрямле-



**Рис. 1.** Доменные картины на полярном сколе  $50 \times 50 \mu\text{m}$  кристалла ТГС в моменты времени: а) 14 min; б) 50 min при  $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$  [5]. Доменные картины на полярном сколе  $50 \times 50 \mu\text{m}$  кристалла АТГС в моменты времени: д) 20 min; е) 52 min при  $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$ . Доменные картины на полярном сколе  $50 \times 50 \mu\text{m}$  кристалла АТГС в моменты времени: ф) 12 min; г) 58 min при  $\Delta T_c = 0.8 \text{ K}$ . Ориентация кристаллографических осей кристаллов ТГС и АТГС в плоскости (010) – с)

**[Fig. 1.** Domain patterns on a polar cleavages  $50 \times 50 \mu\text{m}$  of TGS crystal at time points: а) 14 min; б) 50 min at  $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$  [4]. Domain patterns on a polar cleavages  $50 \times 50 \mu\text{m}$  of ATGS crystal at time points: д) 20 min; е) 52 min at  $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$ . Domain patterns on a polar cleavages  $50 \times 50 \mu\text{m}$  of ATGS crystal at time points: ф) 12 min; г) 58 min at  $\Delta T_c = 0.8 \text{ K}$ . Orientation of the crystallographic axes of TGS and ATGS crystals in the (010) plane –с)]

нию) доменных границ, iii) слияние (коалесценция) доменов одного знака с образованием более крупных и правильных по форме. Вместе с тем, интерес представляют количественные закономерности поведения доменной структуры и влияние на них структурных дефектов.

Количественными характеристиками доменной структуры, определяющими, в том числе, абсолютную величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  сегнетоэлектрика в полярной фазе, являются число доменов, наблюдаемых на поверхности кристалла  $N$  и суммарный периметр доменных границ  $L$  [11–13], временные зависимости которых представлены на рис. 2.

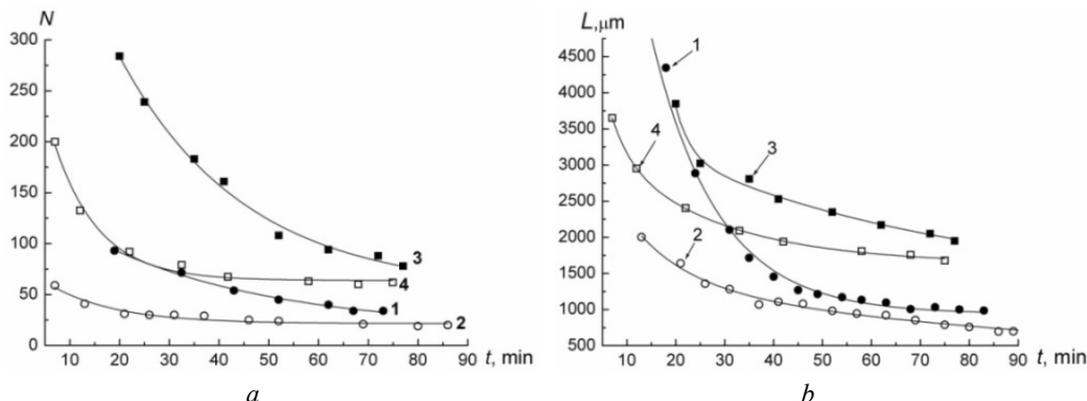
На сканируемых поверхностях одинаковой площади во всем исследованном временном интервале  $N_{\text{АТГС}} > N_{\text{ТГС}}$  (рис. 2а). В непосредственной близости к  $T_c$  зависимости  $N(t)$  наилучшим образом описываются одной экспонентой:  $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$  со значениями  $\tau = 46.39 \pm 0.23$  мин – ТГС (рис. 2а, кривая 1) и  $\tau = 25.10 \pm 3.06$  мин – АТГС (рис. 2а, кривая 3). При небольшом понижении температуры

предпочтительнее функция:  $N(t) = N_{01} \exp(-t/\tau_1) + N_{02} \exp(-t/\tau_2)$ , где для ТГС (рис. 2а, кривая 2)  $\tau_1 = 5.19 \pm 0.98$  мин,  $\tau_2 = 352.53 \pm 7.22$  мин и для АТГС (рис. 2а, кривая 4)  $\tau_1 = 4.42 \pm 0.48$  мин,  $\tau_2 = 87.84 \pm 7.91$  мин. При обеих температурах значения времен релаксации для АТГС ниже, чем для чистого ТГС вследствие более быстрой локализации доменных границ в присутствии дефектов.

Экспоненциальное уменьшение величины  $L$  в кристалле АТГС (рис. 2б, кривые 3, 4) характеризуется значениями  $\tau_1 = 3.07 \pm 0.27$  мин и  $\tau_2 = 59.43 \pm 2.32$  мин при  $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$ ;  $\tau_1 = 3.91 \pm 0.45$  мин и  $\tau_2 = 23.07 \pm 1.15$  мин при  $\Delta T_c = 0.8 \text{ K}$ , а наиболее существенное уменьшение величины  $L$  происходит во временном интервале  $\sim 20\text{--}30$  минут с момента перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу.

При одновременном уменьшении и  $L$  и  $N$  величина среднего периметра домена  $L/N$  в АТГС, тем не менее, растет с течением времени (рис. 3, кривые 1, 2), в отличие от номинально чистого ТГС [6].

Наиболее интенсивно укрупнение доменов в АТГС происходит вблизи  $T_c$ , где во временном ин-



**Рис. 2.** Временные зависимости числа доменов  $N(t)$  – а) ТГС: 1 –  $\Delta T_C = 0.1$  К, 2 –  $\Delta T_C = 1.0$  К, АТГС: 3 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 4 –  $\Delta T_C = 0.8$  К (точки – эксперимент, линии – аппроксимация экспонентой). Временные зависимости полного периметра доменных границ  $L(t)$  – б) ТГС: 1 –  $\Delta T_C = 0.1$  К, 2 –  $\Delta T_C = 1.0$  К [6]; АТГС: 3 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 4 –  $\Delta T_C = 0.8$  К (точки – эксперимент, линии – аппроксимация экспонентой)

**[Fig. 2.** The time dependences of the number of domains  $N(t)$  – a) TGS: 1 -  $\Delta T_C = 0.1$  К, 2 -  $\Delta T_C = 1.0$  К; ATGS: 3 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 4 –  $\Delta T_C = 0.8$  К (the points are the experiment, the lines are the approximation by the exponent). The time dependences of the total perimeter of the domain boundaries  $L(t)$  – b) TGS: 1 –  $\Delta T_C = 0.1$  К, 2 –  $\Delta T_C = 1.0$  К [6]; ATGS: 3 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 4 –  $\Delta T_C = 0.8$  К (the points are the experiment, the lines are the approximation by the exponent)]

тервале наблюдения величина  $L/N$  увеличивается в 2 раза (рис. 3, кривая 1). Эти отличия в поведении  $L/N$  для АТГС при разных температурах связаны, вероятно, с сильной изрезанностью доменных границ в примесном кристалле, которая сохраняется и при удалении от  $T_C$  в сторону низких температур (рис. 1d–g).

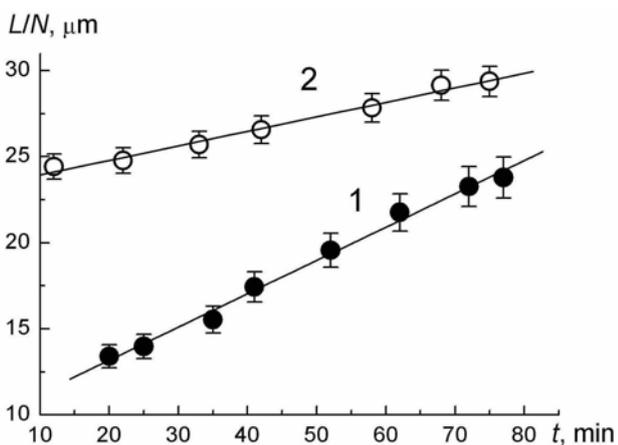
Поведение во времени доменной структуры кристалла АТГС в рассматриваемой температурной области можно, как и для чистого ТГС [14] сопоставить с релаксацией низкочастотной диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом пе-

ременном электрическом поле.

После перевода образца АТГС в полярную фазу значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  с течением времени уменьшаются – заметно в окрестности температуры фазового перехода, но чем дальше от  $T_C$ , тем слабее, и в глубокой сегнетофазе временная зависимость  $\epsilon$  практически отсутствует. Такое изменение абсолютной величины  $\epsilon$  в АТГС также как и в ТГС, вызвано изменением доменной структуры, возникшей при фазовом переходе [5, 6, 14]. С течением времени доменные границы становятся менее подвижными из-за тормозящего действия дефектов, закрепляющих границы в местах их новой устойчивой локализации, а при понижении температуры, также и из-за роста коэрцитивного поля, затрудняющего процессы локальной переполяризации, связанные с осцилляциями доменных границ в измерительном электрическом поле.

Сравнение зависимостей  $\epsilon(t)$  с  $L(t)$  и  $N(t)$  для ТГС и АТГС показано на рис. 4.

Видно, что уменьшение со временем  $L$  и  $N$  всегда сопровождается спадом значений  $\epsilon_{изм} \approx \epsilon_{дом}$ . Связь  $\epsilon - L$ , линейная для ТГС вблизи  $T_C$  в начальные моменты времени, становится затем нелинейной (рис. 4а, кривая 1), поскольку дефекты, постепенно закрепляя часть доменных стенок, «выключают» их из процессов локальной переполяризации. При этом связь  $\epsilon - N$  практически линейна во всем исследованном временном интервале (рис. 4а, кривая 2). При небольшом понижении температу-



**Рис. 3.** Временные зависимости среднего периметра доменов кристалла АТГС: 1 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 2 –  $\Delta T_C = 0.8$  К

**[Fig. 3.** The time dependences of the average perimeter of domains of ATGS crystal: 1 –  $\Delta T_C = 0.3$  К, 2 –  $\Delta T_C = 0.8$  К]

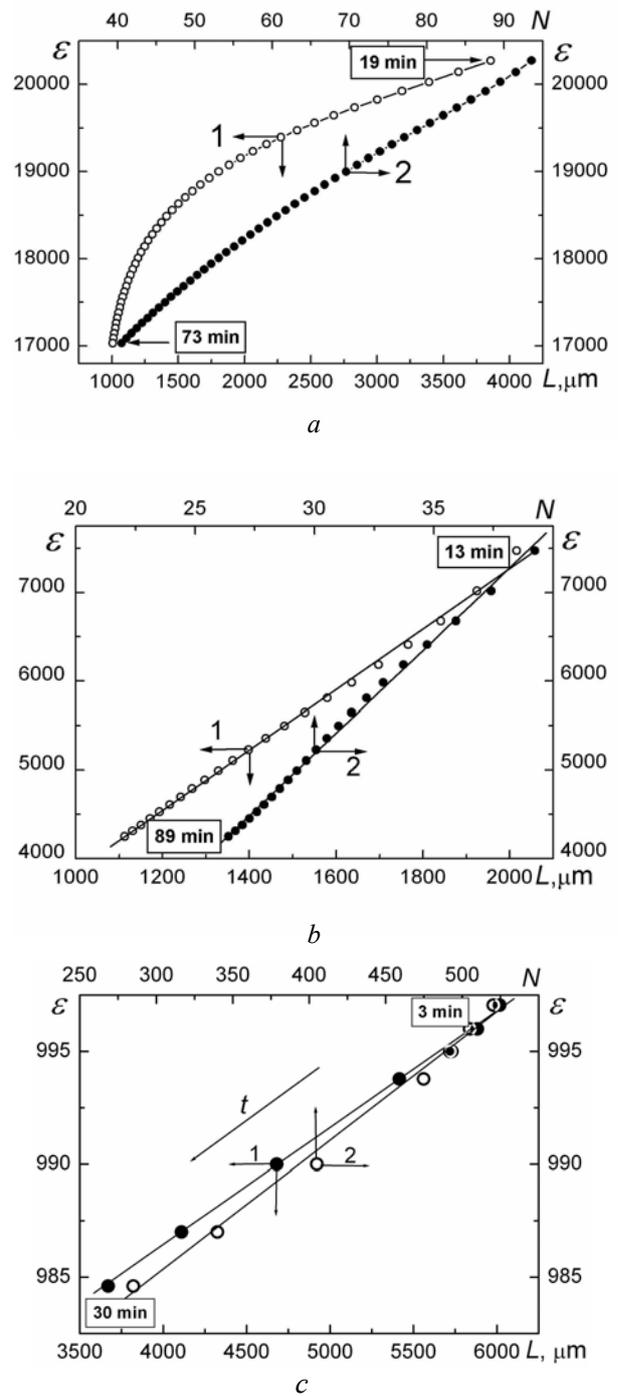
ры обе зависимости –  $\epsilon(L)$  и  $\epsilon(N)$  становятся линейными для ТГС во всем исследованном временном интервале (рис. 4*b*, кривые 1, 2). Для АТГС эти зависимости линейны и вблизи  $T_c$  (рис. 4*c*, кривые 1, 2). В двух последних случаях дополнительное существенное закрепление доменных стенок дефектами не происходит, и поэтому понижение значений  $\epsilon$  связано преимущественно только с уменьшением  $L$  и  $N$ .

Кинетика процесса спонтанной эволюции доменной структуры наглядно прослеживается по поведению средней скорости смещения доменных границ, которая и в чистом, и в примесном кристалле постоянна вблизи  $T_c$  (рис. 5, кривые 1, 3), а при понижении температуры демонстрирует быстрый двухэкспоненциальный спад с временами релаксации  $\tau_1 = 2$  min,  $\tau_2 = 25$  min для ТГС и  $\tau_1 = 2$  min,  $\tau_2 = 35$  min для АТГС (рис. 5, кривые 2, 4). При этом абсолютные значения  $\langle v \rangle$  в АТГС всегда примерно на порядок ниже, чем в ТГС, что естественно объяснить присутствием примесных дефектов, тормозящих движение стенок в АТГС.

При исследованиях различных систем, быстро охлажденных через критическую точку из неупорядоченной однородной фазы в упорядоченную двухфазную, динамика упорядочения оценивается по поведению характерного масштаба  $l$  областей новой фазы – доменов [15]. Считая сегнетоэлектрическую доменную структуру такой упорядоченной двухфазной системой, возникшей в результате фазового перехода, осуществленного с конечной скоростью, можно рассматривать средний линейный размер домена  $\langle w \rangle$ , как аналог  $l$  [15], исследовать его временные зависимости  $\langle w \rangle(t)$  и сравнивать их с зависимостями  $l(t)$ . В ряде работ [16–18] было показано, что развитие доменов (областей с разным знаком скалярного параметра порядка  $\pm \eta_0$ , претерпевающих макроскопическое упорядочение), описывается зависимостью  $l(t) \sim t^{1/2}$  в системах с несохраняющимся параметром порядка и  $l(t) \sim t^{1/3}$  в системах с сохраняющимся параметром порядка.

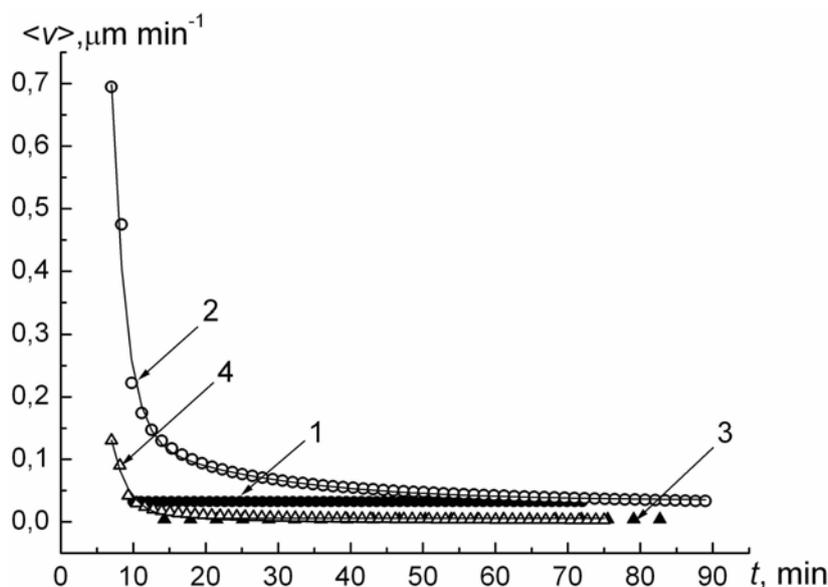
На рис. 6 представлены зависимости  $\langle w \rangle_{[001]}(t)$  для кристаллов АТГС (рис. 6*a*) и ТГС (рис. 6*b*), полученные на разном удалении от  $T_c$  и хорошо, в частности, подтверждающие постоянство значений  $\langle v \rangle_{[001]}$  вблизи  $T_c$  (рис. 5, кривые 1, 3).

В непосредственной близости к температуре фазового перехода в обоих кристаллах (рис. 6*a*, *b* кривые 1) временная зависимость  $\langle w \rangle_{[001]}$  практически линейна:  $\langle w \rangle_{[001]}(t) \sim t^\phi$ , где  $\phi \approx 1$ , что не согласуется с существующими теоретическими

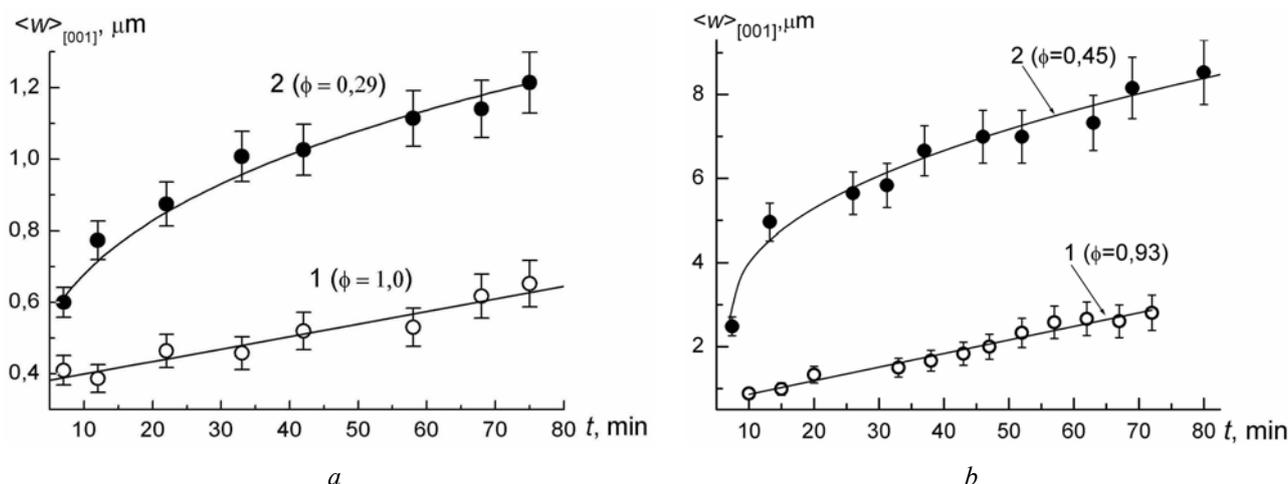


**Рис. 4.** Зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от полного периметра доменных границ  $L$  (кривые 1) и от полного числа доменов  $N$  (кривые 2) для разных моментов времени: а) ТГС при  $\Delta T_c = 0.3$  °C, б) ТГС при  $\Delta T_c = 1.0$  °C, в) АТГС при  $\Delta T_c = 0.3$  °C

[Fig. 4. The dependences of the low-frequency dielectric constant  $\epsilon$  on the total perimeter of domain boundaries  $L$  (curves 1) and on the total number of domains  $N$  (curves 2) for different times: а) TGS at  $\Delta T_c = 0.3$  °C, б) TGS at  $\Delta T_c = 1.0$  °C, в) ATGS at  $\Delta T_c = 0.3$  °C]



**Рис. 5.** Временные зависимости средней скорости развития доменов в направлении [001]: ТГС – кривые 1, 2; АТГС – кривые 3, 4.  $\Delta T_c = 0.1 \text{ К} - 1$ ;  $\Delta T_c = 0.3 \text{ К} - 3$ ;  $\Delta T_c = 1.0 \text{ К} - 2$ ;  $\Delta T_c = 0.8 \text{ К} - 4$   
**[Fig. 5.** The time dependences of the average rate of development of domains in the direction [001]: TGS - curves 1, 2; ATGS - curves 3, 4.  $\Delta T_c = 0.1 \text{ К} - 1$ ;  $\Delta T_c = 0.3 \text{ К} - 3$ ;  $\Delta T_c = 1.0 \text{ К} - 2$ ;  $\Delta T_c = 0.8 \text{ К} - 4$ ]



**Рис. 6.** Зависимости  $\langle w \rangle_{[001]}(t)$ : а) для кристалла АТГС: 1 –  $\Delta T_c = 0.3 \text{ К}$ , 2 –  $\Delta T_c = 0.8 \text{ К}$ ; б) для кристалла ТГС: 1 –  $\Delta T_c = 0.1 \text{ К}$ , 2 –  $\Delta T_c = 1.0 \text{ К}$  [5]. Точки – эксперимент, линии – степенная аппроксимация  
**[Fig. 6.** Dependencies  $\langle w \rangle_{[001]}(t)$ : а) for ATGS crystal: 1 –  $\Delta T_c = 0.3 \text{ К}$ , 2 –  $\Delta T_c = 0.8 \text{ К}$ ; б) for TGS crystal: 1 –  $\Delta T_c = 0.1 \text{ К}$ , 2 –  $\Delta T_c = 1.0 \text{ К}$  [4]. The points are the experiment, the lines are the power approximation]

представлениями [15], но наблюдалось экспериментально [19] для чистого кристалла ТГС методом нематических жидких кристаллов в интервале  $\Delta T_c \approx 0.4 \text{ К}$ , а, следовательно, этот результат требует дальнейшего изучения. Незначительное удаление от  $T_c$  понижает значения  $\phi$  до 0.29 в АТГС (рис. 6а, кривая 2), указывая на консервативность параметра порядка в этом кристалле, и до 0.45 в ТГС (рис. 6б, кривая 2), свидетельствуя, вероятно, о неконсервативности параметра порядка. Результат, полученный здесь для АТГС, хорошо коррели-

рует с теоретическими данными, представленными в литературе, но для ТГС только в одной работе [20] при  $T = 47 \text{ }^\circ\text{C}$  было получено значение  $\phi = 0.5$ . Если вблизи температуры фазового перехода любой кристалл с его доменной структурой является сильно неравновесной системой, чувствительной к незначительным изменениям внешних условий, то при удалении от  $T_c$  он постепенно переходит к состоянию с сохраняющимся параметром порядка, которое благодаря присутствию дефектов, затормаживающих динамику доменов, достигается

раньше при понижении температуры в кристалле АТГС, и для ТГС такое состояние по нашим оценкам [12, 14] может быть достигнуто при удалении от точки Кюри  $\Delta T_C \approx 2\div 3$  К.

Согласно [21], в качестве параметра дальнего порядка в сегнетоэлектрике с фазовым переходом типа порядок-беспорядок рассматривается величина

$$S = (n_+ - n_-) / n,$$

где  $n$  – число диполей в единице объема кристалла, из которых  $n_+$  и  $n_-$  ориентированы при данной температуре, соответственно, в положительном и отрицательном направлениях вдоль полярной оси. Величины

$$x_+ \equiv n_+ / n, \quad x_- \equiv n_- / n$$

это вероятности того, что диполь ориентирован, соответственно, в положительном и в отрицательном направлении. Очевидно, что

$$x_+ + x_- = 1 \quad \text{и} \quad x_+ - x_- = S.$$

Введенный таким образом параметр порядка  $S$ , по смыслу практически ничем не отличается от коэффициента статической униполярности, определяющего степень макроскопического упорядочения полидоменного сегнетоэлектрика через разность площадей «положительных» и «отрицательных» доменов, отнесенную к общей площади полярного среза образца:

$$\psi(t, T) = (\sigma_+ - \sigma_-) / \sigma.$$

Значение  $0 \leq |\psi| \leq 1$  определяет абсолютную величину макроскопической поляризации полидо-

менного сегнетоэлектрика  $P_\Sigma(T, t) = \psi(t, T) \cdot P_S(T)$ .

Возникающие при фазовом переходе распределения поляризации в объеме кристалла и поляризационного заряда на его поверхности меняются во времени за счет объемных и поверхностных носителей заряда [22], что может приводить при постоянной температуре к изменению  $\psi$ . Поэтому поведение  $\psi(t, T = \text{const})$ , как параметра дальнего порядка, позволяет оценить степень консервативности системы. В работе [23] для линзообразных доменов при комнатной температуре и в работе [13] для ламелеобразных доменов при  $T = 316$  К было установлено, что полный заряд поверхности образца сохраняется.

Зависимости  $\psi(t)$  для кристаллов АТГС и ТГС приведены на рис. 7.

Наиболее заметные изменения значений  $\psi$  при стремлении доменной системы к равновесному состоянию происходят вблизи  $T_C$  примерно в течение первых  $\sim 30$  минут (рис. 7а), что можно рассматривать как свидетельство неконсервативности параметра порядка в этом временном интервале, причем в кристалле ТГС эти изменения выражены значительно сильнее (рис. 7а, кривая 1), чем в АТГС. По прошествии этого времени  $\psi$  практически перестает меняться, слабо осциллируя вблизи  $\psi = 0$  в ТГС и  $\psi = 0.35$  в АТГС. При чуть более низких температурах (рис. 7б) значения  $\psi$  не претерпевают существенных изменений со временем, что указывает на формирование доменной структуры обоих кристаллов уже в условиях сохранения поверхностного заряда.

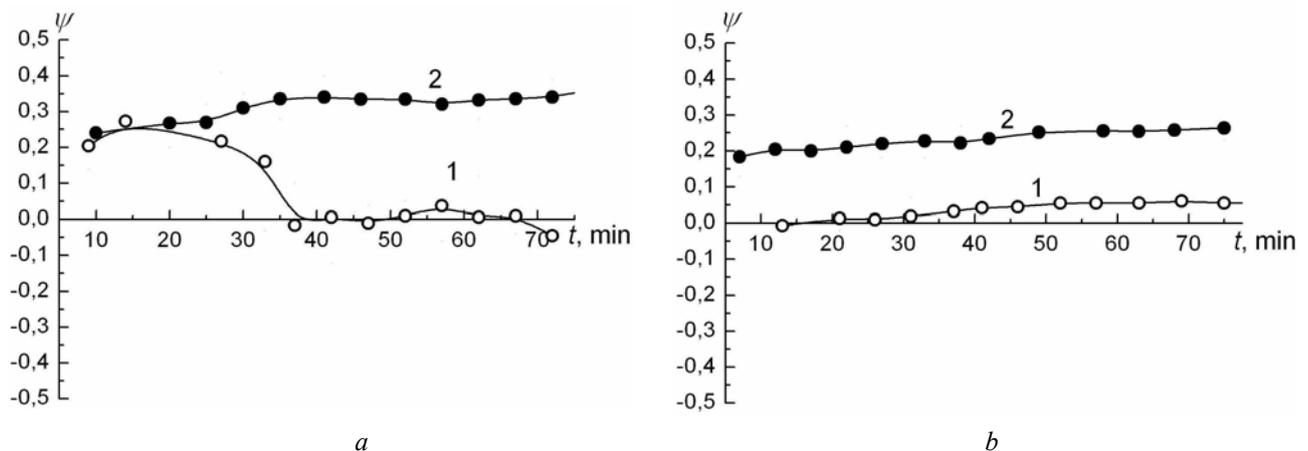


Рис. 7. Временные зависимости коэффициента статической униполярности: а) для ТГС при  $\Delta T_C = 0.1$  К – 1 и АТГС при  $\Delta T_C = 0.3$  К – 2; б) для ТГС при  $\Delta T_C = 1.0$  К – 1 и АТГС при  $\Delta T_C = 0.8$  К – 2

[Fig. 7. The time dependences of the coefficient of static unipolarity: а) for TGS with  $\Delta T_C = 0.1$  К – 1 and ATGS with  $\Delta T_C = 0.3$  К – 2; б) for TGS at  $\Delta T_C = 1.0$  К – 1 and ATGS at  $\Delta T_C = 0.8$  К – 2]

## ВЫВОДЫ

1. Для кристаллов ТГС и ТГС+L, $\alpha$ -аланин (АТГС) исследована эволюция свежобразованной доменной структуры методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика вблизи температуры фазового перехода  $T_C$  в температурном интервале шириной  $\Delta T_C = T_C - T = 1$  К. При качественном подобию развития доменной структуры в кристаллах ее трансформация в АТГС происходит менее интенсивно, чем в номинально чистом ТГС.

2. В ТГС и АТГС укрупнение доменной структуры сопровождается экспоненциальным уменьшением во времени числа доменов  $N$  и полного периметра доменных границ  $L$ . Во всем исследованном временном интервале  $N_{\text{АТГС}} > N_{\text{ТГС}}$ .

3. В отличие от номинально чистого ТГС в АТГС величина среднего периметра домена  $L/N$  растет с течением времени вследствие сильной изрезанности доменных границ и вблизи  $T_C$ , так и при более низких температурах.

4. В ТГС и АТГС средняя скорость движения доменных границ остается постоянной во времени вблизи точки Кюри и экспоненциально уменьшается со временем при удалении от нее.

5. В температурном интервале  $\Delta T_C = T_C - T = 1$  К временные зависимости среднего линейного размера домена  $\langle w \rangle$  описываются функцией  $\langle w \rangle \sim t^\varphi$ , где  $0.45 \leq \varphi \leq 0.93$  для номинально чистого ТГС и  $0.29 \leq \varphi \leq 1$  для АТГС. Значения  $\varphi \approx 1$  в непосредственной близости к  $T_C$ . При понижении температуры состояние с консервативным параметром порядка, характеризуемое значением  $\varphi = 0.3$ , достигается быстрее в кристалле АТГС благодаря наличию дефектов.

6. Коэффициент статической униполярности  $\psi$ , характеризующий степень макроскопического упорядочения кристалла и величину поверхностного заряда, наиболее сильно изменяется вблизи  $T_C$  в первые 30 минут, указывая на открытость системы. При понижении температуры  $\psi$  не претерпевает значительных изменений с течением времени и доменная структура кристаллов ТГС и АТГС формируется в условиях сохранения поверхностного заряда.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*. М.: Мир, 1981, 736 с.
2. Цедрик М. С. *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата*. Минск, Наука и техника, 1986, 216 с.
3. Галстян Г. Т., Рез И. С., Рейзер М. Ю. // *ФТТ*, 1982, т. 24, с. 2186–2190.
4. Дрождин С. Н., Голицына О. М., Никишина А. И. и др. // *ФТТ*, 2006, т. 48, № 3, с. 497–500.
5. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Chulakova V. O., Grechkina M. N. // *Ferroelectrics*, 2017, vol. 506, p. 127. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193/2017.1282286>
6. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Коробова А. Д., Чулакова В. О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 1, с. 42. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/175>
7. Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В., Донцова Л. И., и др. // *ФТТ*, 1986, т. 28, № 3, с. 3055–3058.
8. Константинова В. П., Станковска Я. // *Кристаллография*, 1971, т. 16, с. 158–163.
9. Моравец Ф., Константинова В. П. // *Кристаллография*, 1968, т. 13, с. 284–289.
10. Донцова Л. И., Тихомирова Н. А. // *Письма в ЖЭТФ*, 1985, т. 41, с. 183–185.
11. Новик В. К., Лотонов А. М., Гаврилова Н. Д. // *ФТТ*, 2009, т. 51, № 7, с. 1338–1343.
12. Дрождин С. Н., Голицына О. М. // *ФТТ*, 2012, т. 54, № 5, с. 853–858.
13. Likodimos V., Labardi V., Allegrini M. // *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, № 21, pp. 14440–14447. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14440>
14. Голицына О. М., Гречкина М. В., Дрождин С. Н., Чулакова В. О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 494–504.
15. Bray A. J. // *Advances in Physics*, 1994, vol. 43, pp. 357–459. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00018739400101505>
16. Oono Y., Puri S. // *Phys. Review Letters*, 1987, vol. 58, № 8, pp. 836–839. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.58.836>
17. Schins A. G., Arts A. F. M., de Wijn H. W. // *Phys. Review Letters*, 1993, vol. 70, pp. 2340–2343. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.70.2340>
18. Abplanalp M., Eng L. M., Günter P. // *Appl. Phys. A*, 1998, vol. 66, pp. S231–S234. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390051136>
19. Nakatani N. // *Japan. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, № 7, pp. L528–L530. DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.24.1528>
20. Likodimos V., Orlik X. K., Pardi L., et al. // *J. of Applied Physics*, 2000, vol. 87, pp. 443–451. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371882>

## EFFECT OF L, $\alpha$ -ALANINE IMPURITY ON THE SPONTANEOUS EVOLUTION OF THE DOMAIN STRUCTURE OF TRIGLYCINE SULPHATE NEAR THE CURIE POINT

© 2018 O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin, V. O. Lesnikova

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: golitsynaom@yandex.ru; drozhdin@phys.vsu.ru

Received 30.11.2018

**Abstract.** Using the atomic force microscopy method in the piezoelectric response mode, the evolution of the nonequilibrium domain structure of pure triglycine sulfate (TGS) crystals and doped with an L,  $\alpha$ -alanine (ATGS) impurity was studied near the phase transition temperature over the interval  $\Delta T_c = T_c - T = 1$  K. In both crystals the total number of domains  $N$ , the total perimeter of domain boundaries  $L$  and also the dielectric constant  $\epsilon$ , measured in a weak ac electric field, decrease exponentially upon time. The ruggedness of the domain boundaries in the ATGS crystal persists over time, leading to an increase of the average domain perimeter  $L/N$ . The average velocity of spontaneous lateral movement of domain boundaries in a TGS crystal is less than in ATGS, due to the damping influence of defects. Near  $T_c$ , both crystals are open systems with a non-conservative order parameter, and the development of the domain structure occurs with a change of the surface charge. With distance from the  $T_c$ , the state with a conserved order parameter is reached faster in ATGS crystal.

**Keywords:** atomic force microscopy, triglycine sulfate, L, $\alpha$ -alanine, domain structure, Curie point, kinetics, coefficient of unipolarity, velocity of domain boundaries, domain perimeter.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/630>

### REFERENCES

1. Lines M. E. and Glass A. M. *Principle and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. New York, Clarendon, 1982, 680 p.
2. Cedrik M. S. *Fizicheskie svoystva kristallov semejstva triglicinsul'fata* [The Physical Properties of the Triglycine Sulfate Family of Crystals.]. Minsk, Nauka i Tekhnika Publ., 1986, 216 p. (in Russ.)
3. Galstyan G. T., Rez I. S., Rejzer M. Yu. *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of the Solid State], 1982, vol. 24, pp. 2186–2190. (in Russ.)
4. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., et al. *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of the Solid State], 2006, vol. 48, iss. 3, pp. 532–536. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378340603019X>
5. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Chulakova V. O., Grechkina M. N. *Ferroelectrics*, 2017, vol. 506, p. 127. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193/2017.1282286>
6. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Korobova A. D., Chulakova V. O. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 1, p. 42. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/175> (in Russ.)
7. Tihomirova N. A., Ginzberg A. V., Doncova L. I., et al. *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of the Solid State], 1986, vol. 28, iss. 3, pp. 3055–3058. (in Russ.)
8. Konstantinova V. P., Stankovska Y A. *Kristallografiya* [Crystallography Reports], 1971, vol. 16, pp. 158–163. (in Russ.)
9. Moravec F., Konstantinova V. P. *Kristallografiya* [Crystallography Reports], 1968, vol. 13, pp. 284–289. (in Russ.)
10. Doncova L. I., Tihomirova N. A. *Pis'ma v ZHEHTF* [Technical Physics Letters], 1985, vol. 41, pp. 183–185. (in Russ.)
11. Novik V. K., Lotonov A. M., Gavrilova N. D. *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of the Solid State], 2009, vol. 51, iss. 7, pp. 1414–1419. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783409070221>
12. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M. *Fizika Tverdogo Tela* [Physics of the Solid State], 2012, vol. 54, iss. 5, pp. 905–910. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783412050071>
13. Likodimos V., Labardi V., Allegrini M. *Phys. Review B*, 2000, vol. 61, no. 21, pp. 14440–14447. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14440>
14. Golitsyna O. M., Grechkina M. V., Drozhdin S. N., Chulakova V. O. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 494–504. Available at: <http://www.kcmf.vsu.ru/article.php?l=ru&aid=776> (in Russ.)
15. Bray A. J. *Advances in Physics*, 1994, vol. 43, pp. 357–459. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00018739400101505>
16. Oono Y., Puri S. *Phys. Review Letters*, 1987, vol. 58, no. 8, pp. 836–839. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.58.836>

17. Schins A. G., Arts A. F. M., de Wijn H. W. *Phys. Review Letters*, 1993, vol. 70, pp. 2340–2343. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.70.2340>

18. Abplanalp M., Eng L. M., Gьnter P. *Appl. Phys. A*, 1998, vol. 66, pp. S231–S234. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390051136>

19. Nakatani N. *Japan. J. of Appl. Phys.*, 1985, vol. 24, no. 7, pp. L528–L530. DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.24.1528>

20. Likodimos V., Orlik X. K., Pardi L., et al. *J. of Applied Physics*, 2000, vol. 87, pp. 443–451. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371882>

---

*Голицына Ольга Михайловна* – к. ф.-мат. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: [golitsynaom@yandex.ru](mailto:golitsynaom@yandex.ru)

*Дрождин Сергей Николаевич* – д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (919) 1824460, e-mail: [drozhdin@phys.vsu.ru](mailto:drozhdin@phys.vsu.ru)

*Лесникова Валерия Олеговна* – аспирант, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208625, e-mail: [chulakovavo@mail.ru](mailto:chulakovavo@mail.ru)

*Olga M. Golitsyna* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208625, e-mail: [golitsynaom@yandex.ru](mailto:golitsynaom@yandex.ru)

*Sergey N. Drozhdin* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (919) 1824460, e-mail: [drozhdin@phys.vsu.ru](mailto:drozhdin@phys.vsu.ru)

*Valeriya O. Lesnikova* – Graduate Student, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208625, e-mail: [chulakovavo@mail.ru](mailto:chulakovavo@mail.ru)

## СИНТЕЗ СУБМИКРОЧАСТИЦ SrO и BaO МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

© 2018 А. И. Горшков, Е. Н. Грибанов, Э. Р. Оскотская

Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева  
ул. Комсомольская, 95, 302026 Орёл, Россия  
e-mail: gribanovEN@gmail.com

Поступила в редакцию 06.11.2018

**Аннотация.** В работе получены субмикрочастицы оксида стронция и оксида бария методом термического разложения аэрозолей. Природа синтезируемых соединений доказана методом ИК-спектроскопии. Определены характерные линейные размеры и изучена морфология поверхности частиц методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что при пиролизе происходит дробление капли жидкости, а образующаяся твердая фаза представляет собой полые сферы. На основе спектров диффузного отражения определена оптическая ширина запрещенной зоны объектов. Полученные данные представляют интерес при дальнейшем изучении свойств субмикро- и наноструктур на основе SrO и BaO, а также при синтезе новых функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств.

**Ключевые слова:** оксид стронция, оксид бария, ширина запрещенной зоны, пиролиз.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/631>

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкодисперсные порошки оксида стронция (SrO) и оксида бария (BaO) используют при получении композиционных материалов и покрытий с широким спектром электрофизических и оптических свойств. Они находят применение при синтезе высокотемпературной керамики, в качестве радио-прозрачных конструкционных материалов, а также материалов для энергетики, машиностроения, электрохимии, катализа и т. д. [1–5]. Требования к современной технике и уровень развития технологий создают необходимость в улучшении свойств и характеристик функциональных материалов. Одним из способов решения поставленной проблемы является переход от массивного тела к низкоразмерным структурам субмикро- и нанометрового размера. Данный переход сопровождается, как правило, скачкообразным изменением свойств вещества [6], что может найти практическое применение при понижении температуры спекания керамики на основе оксидов стронция и бария, обеспечить объемную однородность свойств керамических элементов, повысить эффективность каталитических систем, служить основой производства нелинейно-оптических материалов и другое. Среди методов

синтеза оксидных соединений металлов, позволяющих существенно снизить температуру их образования, получать продукты в виде ультрадисперсных порошков хорошо зарекомендовал себя метод термического разложения аэрозолей в потоке высокотемпературного газообразного теплоносителя [7–9]. Данный способ обеспечивает образование оксидов металлов заданного химического состава, однородность распределения по размеру частиц и другим текстурным характеристикам.

Целью настоящей работы явилось получение субмикрочастиц SrO и BaO методом термического пиролиза аэрозолей, содержащих соответствующие прекурсоры, а также определение некоторых текстурных и энергетических характеристик, полученных низкоразмерных структур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Маточные водные растворы прекурсоров (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ч. д. а.) с концентрацией 0.5 М готовили растворением точной навески соли в бидистиллированной воде. Выбор природы прекурсоров связан с возможностью дальнейшего применения относительно мягкого режима их термообработки, доступностью и относительно низкой стоимостью при реализации технологических

процессов. Рабочие водные растворы  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  соответствующей концентрации готовили разбавлением исходного маточного раствора непосредственно перед экспериментом.

Основные принципы получения частиц методом термического разложения аэрозолей описаны в [7]. В настоящей работе водный раствор нитрата соответствующего металла ( $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$  М) переводили с помощью компрессорного распылителя в состояние аэрозоля (диаметр капли  $4 \pm 1$  мкм), который с газом-носителем воздухом (скорость потока  $\sim 0.25$  м/с) переносится в цилиндрический кварцевый реактор (длина 210 мм, внутренний диаметр 25 мм), нагретый до постоянной температуры  $750 \pm 2$  °С. В реакторе происходит термолиз и осаждение продуктов реакции на подложку ( $620 \pm 2$  °С), в качестве которой выступал алюминий (А99), предварительно подготовленный по методике [10].

Морфологию поверхности частиц и их размер определяли методом сканирующей зондовой микроскопии (микроскоп СММ-2000). Использовали режим атомно-силовой микроскопии (АСМ). Сканирование проводили кантилевером фирмы Veeco марки MSCT-AUNM с длинной балки 180 мкм, жесткостью 0.05 Н/м и радиусом острия иглы  $\sim 300$  Å. Обработка и количественный анализ АСМ изображений осуществляли с помощью программы Scan Master for SMM-2000.

ИК-спектры регистрировали в области  $4000 - 450$   $cm^{-1}$  (ИК-фурье спектрометр ФСМ 2202) путем таблетирования с KBr. Спектры диффузного отражения (СДО) получены на спектрофотометре

СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6 (угол падения  $8^\circ$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях температурного режима, применяемого в работе, реакция разложения  $Ba(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  протекает по схеме [11]:



Идентификацию природы образующихся соединений, проводили путем сравнения их полос поглощения (ПП) в ИК-спектрах (рис. 1) с характеристическими ПП из литературных данных [12–14]. Так полоса поглощения при  $1414$   $cm^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи Ba-O, а ПП с частотой  $1440$   $cm^{-1}$  валентным колебаниям связи Sr-O. Полосы поглощения при  $816$  и  $728$   $cm^{-1}$ ,  $816$  и  $736$   $cm^{-1}$  можно отнести, соответственно, к деформационным колебаниям связей Ba-O и Sr-O. Полосы поглощения при  $3430$  и  $1612$   $cm^{-1}$ ,  $3488$  и  $1637$   $cm^{-1}$  можно отнести к валентным и деформационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с атомами бария и стронция соответственно. При анализе ИК-спектров нами обнаружено сужение характеристических полос поглощения частиц SrO и BaO при уменьшении их диаметра, что можно объяснить проявлением размерного эффекта.

Интенсивность процессов, протекающих в гетерогенной системе «твердое тело – среда», зависит от текстурных характеристик частиц – их размера, формы, состояния поверхности. Это связано с тем, что с уменьшением размера объекта, увели-

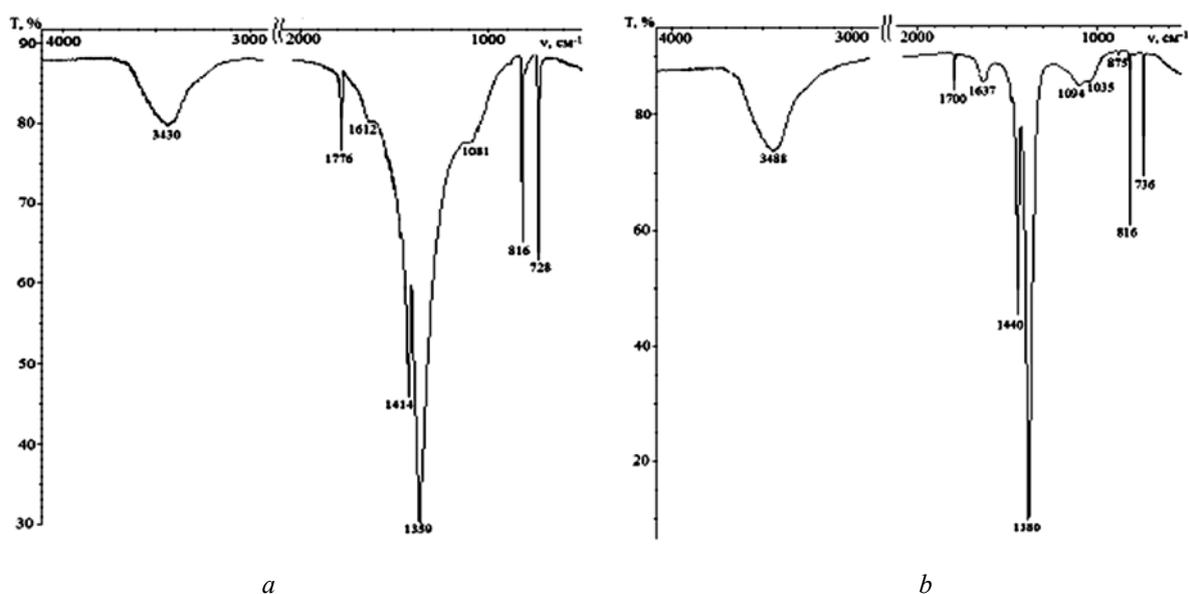


Рис. 1. ИК-спектр BaO (a) и SrO (b)  
[Fig. 1. IR-spectrum of BaO (a) and SrO (b)]

чивается его удельная площадь поверхности и избыточная свободная энергия, что приводит к изменению физико-химических характеристик и росту активности гетерогенной системы в процессе ускорения химических реакций. Типичное АСМ-изображение поверхности подложки с напыленными на неё частицами представлено на рис. 2. Анализ полученных АСМ-кадров показывает, что образующиеся частицы имеют форму близкую к сферической. Оксид бария представлен, как правило, в виде отдельных частиц, в то время как оксид стронция в виде их агломератов. Зависимость среднего диаметра частиц от исходной концентрации прекурсора приведена в табл. 1. Оценить теоретически ожидаемый диаметр синтезируемых структур можно по формуле:

$$d = 2 \left[ \frac{3V_{\text{част}}}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{част}} = m/\rho$  ( $m$  – масса оксида металла с учетом стехиометрии уравнения разложения его нитрата,  $\rho$  – плотность BaO или SrO).

Рассчитанный таким образом диаметр частиц BaO и SrO не согласуется с реально наблюдаемым в эксперименте, что можно объяснить протеканием в реакторе процессов, связанных с дроблением капли при её нагреве и формированием твердой фазы не только в виде сплошной, но и полый частицы [15, 16].

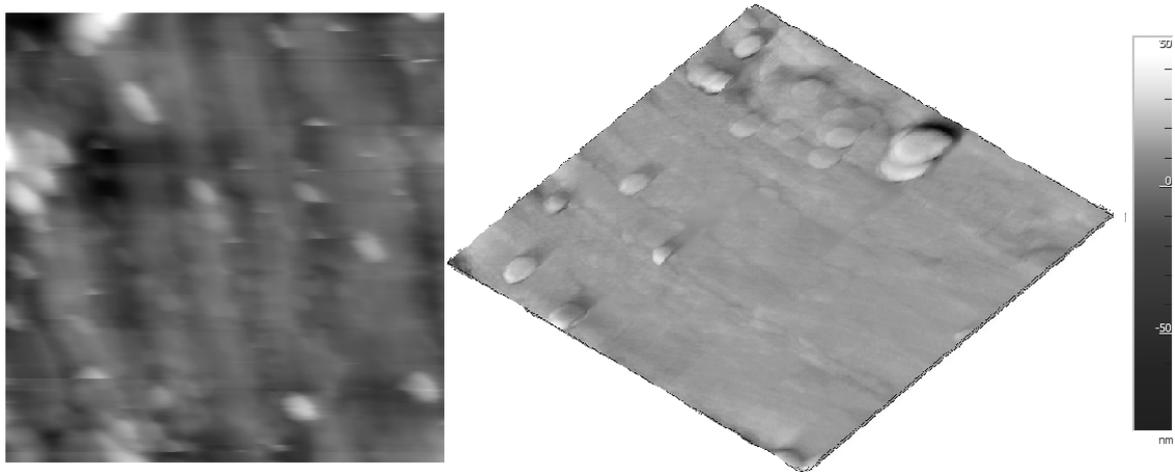
В зависимости от соотношения объемов жидкости ( $V_{\text{жид}}$ ) и включения ( $V_{\text{тв}}$ ) существует три режима распада неоднородной капли жидкости при её интенсивном высокотемпературном нагреве [15].

**Таблица 1.** Геометрические и энергетические характеристики субмикрочастиц SrO и BaO  
 [Table 1. Geometric and energy characteristics of SrO and BaO submicroparticles]

Природа оксида, исходная концентрация прекурсора [The nature of the oxide, the initial concentration of the precursor]	$d_{\text{aver}}, \text{nm}$	$E_g, \text{eV}$
BaO, $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	$160 \pm 20$	2.95
BaO, $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$115 \pm 30$	3.16
SrO, $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$560 \pm 50$	3.15
SrO, $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$150 \pm 20$	3.19

Первый режим – распад на несколько (3–5) крупных фрагментов, реализуемый при  $V_{\text{жид}} \gg V_{\text{тв}}$ , второй – наблюдается в системе при отношении  $V_{\text{жид}}$  к  $V_{\text{тв}}$  в диапазоне равном 1–2 и приводит к образованию 5–10 фрагментов, третий – совокупность множества (вплоть до нескольких сотен) мелких капель при  $V_{\text{жид}} \ll V_{\text{тв}}$ . В качестве объема включения использовали объем нитрата соответствующей соли. Для изучаемых нами систем  $V_{\text{жид}}/V_{\text{тв}}$  составляет  $\sim n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3$ , т. е. преобладает первый тип дробления и каждая капля аэрозоля в реакторе распадается на 3–5 частей.

Формирование морфологии частиц оксидов стронция и бария происходит на стадии испарения капли, которое сопровождается одновременным протеканием следующих процессов: изменение температуры капли при нагревании, испарение растворителя с её поверхности, диффузия соли по направлению к центру капли, кристаллизация соли



**Рис. 2.** Типичное АСМ-изображение поверхности подложки после напыления на неё частиц BaO в 2D и 3D виде, размер изображения 2.742.7 мкм,  $C_{\text{Ba(NO}_3)_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
 [Fig. 2. Typical AFM image of the substrate surface after deposition of BaO particles on it in 2D and 3D view, image size 2.742.7  $\mu\text{m}$ ,  $C_{\text{Ba(NO}_3)_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ]

и удаление оставшегося растворителя (обезвоживание капли). Безразмерным параметром ( $K$ ), определяющим структуру (морфологию) частицы, является отношение характерных времен диффузии и испарения:  $K = t_{\text{диф}}/t_{\text{исп}}$ . Эмпирически установлено [16], что при значениях  $K < \sim 0.75$  диффузионные процессы идут быстрее процессов испарения, и образуются сплошные частицы, а при  $K > \sim 0.75$  пустотелые.

Характерное время диффузии соли в объеме капли рассчитывали по формуле [17]:

$$t_{\text{диф}} = R_0^2/D, \quad (2)$$

где  $R_0$  – начальный радиус капли,  $D$  – коэффициент диффузии.

Время испарения жидкости с поверхности капли находили из модели приведенной пленки для процесса испарения [18]:

$$t_{\text{исп}} = \frac{2\rho R_0^2 C_v}{\lambda_g Nu \ln(1+B)}, \quad (3)$$

где  $B = C_v(T_e - T_v)/L$  – число Сполдинга;  $Nu$  – число Нуссельта,  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа при температуре кипения,  $C_v$  – удельная теплоемкость паров растворителя при постоянном объеме,  $L$  – удельная теплота испарения,  $T_e$  – температура газообразного теплоносителя,  $T_v$  – температура равновесного испарения (кипения).

При формировании фазы оксида стронция и оксида бария в результате термического разложения капли аэрозоля коэффициент  $K$  составляет  $\sim n \cdot 10^1$ , т. е. образуются полые частицы.

Важной характеристикой состояния вещества, связанной с трансформацией электронного спектра при переходе от массивного тела к низкоразмерным структурам, является ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ). При синтезе субмикрочастиц SrO и BaO заданного размера, можно конструировать материалы с заранее известным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами.

Ширину запрещенной зоны частиц SrO и BaO определяли по спектрам диффузного отражения (СДО) и краю основной полосы оптического поглощения. Расчет проводили путем экстраполяции на ось абсцисс участка спектра в области резкого изменения коэффициента поглощения (рис. 3). Для полученных частиц оксида стронция и оксида бария оптическая ширина запрещенной зоны находится в диапазонах 3.15–3.19 эВ и 2.95–3.16 эВ соответственно (табл. 1), что сопоставимо с величиной данной характеристики для нанопленок на ос-

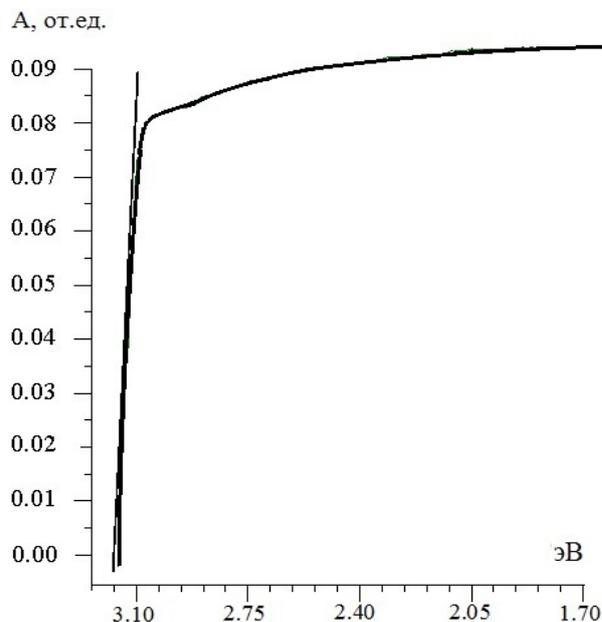


Рис. 3. Спектр диффузного отражения частиц SrO ( $C_{\text{Sr(NO}_3)_2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )  
 [Fig. 3. Diffuse reflection spectrum of SrO particles ( $C_{\text{Sr(NO}_3)_2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )]

нове оксидов изучаемых металлов [19]. При уменьшении диаметра частиц нами обнаружено незначительное смещение края поглощения в СДО-спектрах в коротковолновую область, т. е. увеличения оптической ширины запрещенной зоны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе синтезированы субмикрочастицы SrO и BaO методом термического разложения аэрозоля, содержащего в качестве прекурсоров нитраты бария и стронция. Природа синтезируемых соединений доказана методом ИК-спектроскопии. Определены характерные линейные размеры и изучена морфология поверхности частиц методом атомно-силовой микроскопии. Анализ полученных АСМ-кадров показывает, что образующиеся частицы имеют форму близкую к сферической, размер частиц колеблется в диапазоне 115–560 нм в зависимости от исходной концентрации прекурсоров. Показано, что при пиролизе происходит дробление капли жидкости, а образующаяся твердая фаза представляет собой полые сферы. На основе спектров диффузного отражения определена оптическая ширина запрещенной зоны объектов, которая находится в диапазонах 3.15–3.19 эВ и 2.95–3.16 эВ для SrO и BaO соответственно. Полученные данные представляют интерес при дальнейшем изучении свойств суб-

микро- и наноструктур на основе SrO и BaO, а также при целенаправленном синтезе новых функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noguera C. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1996, 223 p.
2. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. *Oxide Thermoelectrics*. Research Signpost Trivandrum, India, 2002, 255 p.
3. Минакова Т. С., Екимова И. А. *Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства*. Томск: Изд-й Дом ТГУ, 2014. 148 с.
4. Joon L. B., Jung K. H., Jeong W. I., Kim J. J. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, vol. 94, iss. 3, pp. 542–546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.11.021>
5. Чайникова А. С., Ваганова М. Л., Щеголева Н. Е., Лебедева Ю. Е. *Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор)* // *Труды ВИИМ*, 2015, № 11, с. 26–39.
6. Суздаев И. П. *Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах*. М.: КРА-САНД, 2012, 480 с.
7. Gurav A., Kodas T., Pluym T., Xiong Y. // *Aerosol Science and Technology*, 1993, vol. 19, iss. 4, pp. 411–452. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786829308959650>
8. Сергеева А. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 367–373. [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_3\\_2016\\_007.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_007.pdf)
9. Hinklin T. R., Rand S. C., Laine R. M. // *Adv. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 1270–1273. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200701235>
10. Jinsub Choi. *Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications*. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) vorgelegt an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg verteidigt am 05.02.2004.
11. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. *Реакции неорганических веществ: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп.* М.: Дрофа, 2007, 637 с.
12. Lashanizadegan M., Mousavi F., Mirzazadeh H. // *J. of Ceram. Proces. Res.*, 2016, vol. 17, №. 6, pp. 586–590.
13. Zeenath Bazeera A., Irfana Amrin M. Synthesis and characterization of barium oxide nanoparticles // *IOSR Journal of Applied Physics*, 2017, pp. 76–80. DOI: <https://doi.org/10.9790/4861-17002017680>
14. Richard A. Nyquist, Ronald O. Kagel. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*. 1971, Academic Press, New York and London, 499 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22109-X>
15. Пискунов М. В., Стрижак П. А. // *Письма в ЖТФ*, 2017, т. 43, № 12, с. 34–41. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.12.44706.16709>
16. Жуков А. С., Архипов В. А., Бондарчук С. С., Гольдин В. Д. // *Химическая физика*, 2013, т. 32, № 12, с. 52–58. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X13120108>
17. Лыков А. В. *Теория теплопроводности*. М.: Высш. шк., 1967, 600 с.
18. Померанцев В. В., Арефьев К. М., Ахмедов Д. Б. и др. *Основы практической теории горения*. М.: Энергия, 1986, 312 с.
19. Abdulazeez O. Mousa, Noor A. Nema and Hasan H. Hasan. // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016, vol. 8(8), pp. 832–840. <http://www.jocpr.com/articles/effect-of-annealing-on-barium-oxide-bao-thin-films-prepared-by-chemical-spray-pyrolysis-csp-technique.pdf>

## SYNTHESIS OF SrO AND BaO SUBMICROPARTICLES BY THE METHOD OF THERMAL DECOMPOSITION OF AEROSOLS

© 2018 A. I. Gorshkov, E. N. Gribanov, E. R. Oskotskaya

Turgenev Orel State University, 95 Komsomolskaya str., 302026 Orel, Russia  
e-mail: [gribanovEN@gmail.com](mailto:gribanovEN@gmail.com)

Received 06.11.2018

**Abstract.** In the paper submicroparticles of strontium oxide and barium oxide were obtained by thermal decomposition of aerosols. The nature of the synthesized compounds was proved by IR spectroscopy. The characteristic linear dimensions were determined and the surface morphology of the particles was studied by atomic force microscopy. Analysis of the obtained AFM-frames shows that the formed particles have a shape close to spherical, and their size varies in the range of 115–560 nm, depending on the initial concentration of precursors. It is shown that during the pyrolysis

the splitting of a drop of liquid occurs, and the resulting solid phase is hollow spheres. The optical band gap of the particles of strontium and barium oxides was determined on the basis of their diffuse reflection spectra (DRS) along the edge of the main optical absorption band. It is in the ranges of 3.15–3.19 eV and 2.95–3.16 eV, respectively. We found a manifestation of the size effect associated with the interrelation of reducing the diameter of SrO and BaO particles and the narrowing of the characteristic absorption bands in the IR spectra, as well as the shift of the absorption edge in the DRS-spectra to the shortwave region, i.e. increasing the optical band gap. The data obtained are of interest in the further study of the properties of submicro- and nanostructures based on strontium oxide and barium oxide, as well as in the synthesis of new functional materials with improved complex properties.

**Keywords:** strontium oxide, barium oxide, band gap, pyrolysis.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/631>

#### REFERENCES

1. Noguera C. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1996, 223 p.
2. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. *Oxide Thermoelectrics*. Research Signpost Trivandrum, India, 2002, 255 p.
3. Minakova T. S., Ekimova I. A. *Fluorides and Oxides of Alkaline Earth Metals. Surface Property*. Tomsk, Publ. House of Tomsk State University, 2014, 148 p. (in Russ.)
4. Joon L. B., Jung K. H., Jeong W. I., Kim J. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, vol. 94, iss. 3, pp. 542–546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.11.021>
5. Chaynikova S. A., Vaganova M. L., Shchegoleva. N. E., Lebedeva E. Yu. *Technological Aspects of the Creation of High-temperature Radio-transparent Glass-crystal Materials Based on Aluminosilicate Systems (Review)*. *Trudy VIAM*, 2015, no. 11, pp. 26–39. (in Russ.)
6. Suzdalev I. P. *Electrical and Magnetic Transitions in Nanoclusters and Nanostructures*. Moscow, KRASANG Publ., 2012, 480 p. (in Russ.)
7. Gurav A., Kudas T., Pluym T., Xiong Y. *Aerosol Science and Technology*, 1993, vol. 19, iss. 4, pp. 411–452. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786829308959650>
8. Sergeeva V. A., Naumov A. V., Semenov V. N. *Condensed Matter and Interphase*, 2016., vol. 18., no. 3, pp. 367–373. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_3\\_2016\\_007.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_007.pdf) (in Russ.)
9. Hinklin T. R., Rand S. C., Laine R. M. *Adv. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 1270–1273. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200701235>
10. Jinsub Choi. *Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications*. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) vorgelegt an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg verteidigt am 05.02.2004.
11. Lidin V. A., Molochko L. A., Andreeva L. L. *Reactions of Inorganic Substances: Handbook of 2nd ed., Rev. and add.* Moscow, Drofa Publ., 2007, 637 p. (in Russ.)
12. Lashanizadegan M., Mousavi F., Mirzazadeh H. *Journal of Ceramic Process. Research*, 2016, vol. 17, no. 6, pp. 586–590.
13. Zeenath Bazeera A., Irfana Amrin M. *IOSR Journal of Applied Physics*, 2017, pp. 76–80. DOI: <https://doi.org/10.9790/4861-17002017680>
14. Richard A. Nyquist, Ronald O. Kagel. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*. 1971, Academic Press, New York and London, 499 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22109-X>
15. Piskunov M. V., Strizhak P. A. *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, no. 6, pp. 558–561. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063785017060256>
16. Zhukov A. S., Gol'Din V. D., Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S. *Russian Journal of Physical Chemistry B.*, 2013, vol. 7, no. 6, pp. 777–782. DOI: <https://doi.org/10.1134/S199079311306016X>
17. Lykov A. V. *The theory of Thermal Conductivity*. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1967, 600 p. (in Russ.)
18. Pomerantsev V. V., Aref'ev K. M., Akhmedov D. B. *Fundamentals of Applied Theory of Combustion*. Moscow, Energy Publ, 1986. 312 p. (in Russ.)
19. Abdulazeez O. Mousa, Noor A. Nema and Hasan H. Hasan. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016, no. 8, pp. 832–840. Available at: <http://www.jocpr.com/articles/effect-of-annealing-on-barium-oxide-bao-thin-films-prepared-by-chemical-spray-pyrolysis-csp-technique.pdf>

*Горшков Александр Игоревич* – аспирант кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, Орел, Россия; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Грибанов Евгений Николаевич* – к. х. н., доцент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, Орел, Россия; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Оскотская Эмма Рафаиловна* – д. х. н., профессор, зав. кафедрой химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, Орел, Россия

*Aleksandr I. Gorshkov* – Graduate Student, Department of Chemistry, Turgenev Orel State University, Orel, Russia; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Eugene N. Gribanov* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry, Turgenev Orel State University, Orel, Russia; e-mail: gribanovEN@gmail.com

*Emma R. Oskotskaya* – Dr, Sci, (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry, Turgenev Orel State University, Orel, Russia

## СИСТЕМАТИКА РЕШЕТОК СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ ДЛЯ ОЦК И ГЦК КРИСТАЛЛОВ

© 2018 Б. М. Даринский, Н. Д. Ефанова, А. С. Прижимов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: darinskii@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2018

**Аннотация.** В настоящей работе предложена новая методика построения решетки совпадающих узлов для ОЦК и ГЦК кристаллов. Получены условия образования орторомбической, тетрагональной и кубической решетки совпадений и указаны конкретные решетки этих сингоний. Показаны возможные поликристаллические структуры, имеющие общую решетку совпадающих узлов.

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

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/632>

### ВВЕДЕНИЕ

Специальные границы между кристаллитами выделяются из всей совокупности межкристаллитных границ, прежде всего, из-за их повышенной устойчивости, что связано с их пониженной энергией. Интерес к этим границам продолжается от первых работ шестидесятых годов прошлого века [2-6] по настоящее время [7–17]. Важным направлением, связанным со знаниями в области структуры и свойств межкристаллитных границ и возникшим в последние два десятилетия, является целенаправленное приготовление поликристаллов, имеющих заданную геометрию размещения отдельных кристаллитов и межкристаллитных границ (Grain Boundary Engineering) как в трехмерных [18, 19], так и в пленочных образцах [20]. Надежды на успех в решении этих задач основаны на существенном развитии методов направленной кристаллизации, в частности, в наноразмерных материалах [19]. Поэтому следует полагать, что исследование строения границ и их совокупности в поликристаллических образцах является актуальным. В предыдущей работе авторов [1] была разработана методика, позволяющая классифицировать совокупность специальных границ в кристаллах, имеющих простую кубическую решетку. В настоящей работе аналогичная задача решается для ОЦК и ГЦК кристаллов, указываются условия формирования решеток совпадения различных сингоний и совокупность параметров разориентации кристаллитов, имеющих общую решетку совпадающих узлов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Операция поворота твердого тела охарактеризуется векторами  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{B}$  и  $\vec{A}$  [1]. Здесь векторы  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{B}$  являются решеточными векторами, принадлежащими общей координационной сфере и поэтому имеющие одинаковые длины. Вектор  $\vec{A}$  является осью вращения, переводящего  $\vec{B}_0$  в  $\vec{B}$ . Векторы  $\vec{B}_0$  и  $\vec{B}$  выбираются произвольно, а вектор  $\vec{A}$  лежит в кристаллографической плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{B} - \vec{B}_0$ . Такая плоскость определяется базисными векторами:

$$\vec{P}_1 = [\vec{B}\vec{B}_0], \vec{P}_2 = \vec{B} + \vec{B}_0, \quad (1)$$

Отметим, что  $\vec{P}_1$  совпадает по направлению с вектором обратной решетки, построенным на векторах  $\vec{B}$  и  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{P}_2$  лежит на биссектрисе этих векторов. После проведения операций (1)  $\vec{B}_0 = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ , возможно, следует сократить результат, так, чтобы векторы  $\vec{P}_1$  и  $\vec{P}_2$  стали минимальными решеточными векторами. Совокупность всех осей вращения определяется выражением:

$$p_1\vec{P}_1 + p_2\vec{P}_2, \quad (2)$$

где  $p_1, p_2$  – целые и полуцелые числа, выбор которых позволяет однозначно определить вектор  $\vec{A}$ .

Угол поворота  $\varphi$  определяется следующей формулой для  $\cos \varphi$  [1]:

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

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

где  $n_p, m_i$  – целые числа для примитивной кубической решетки и целые и полуцелые для объемно- и гранецентрированной, а  $\vec{a}_i$  – вектора ячеек этих кристаллических решеток. В нашем случае вектора  $\vec{a}_i$  будут совпадать по направлениям с ортами  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  декартовой системы координат и выражаться через них следующим образом:

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

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

В качестве третьего вектора решетки совпадений выберем вектор:

$$\vec{C} = [\vec{A}\vec{B}]. \quad (6)$$

Зная вектор  $\vec{C}$ , можно записать число атомов  $\Sigma$  в ячейке решетки совпадений:

$$\Sigma = \vec{B}\vec{A}\vec{C} = B^2 A^2 - (\vec{A}\vec{B})^2. \quad (7)$$

Число пар кристаллографических векторов, которые можно совместить путем поворота, задается количеством узлов в координационной сфере, к которой относятся начальный и конечный векторы.

В работе [1] построена систематика решеток совпадений для случая примитивной кубической решетки и рассмотрены их различные варианты. Показано, что в общем случае решетка совпадений будет иметь моноклинную сингонию, и указаны некоторые частные случаи, когда решетка совпадающих узлов может обладать более высокой симметрией: орторомбической, тетрагональной или кубической.

В настоящей работе сформулированы условия получения тетрагональной и кубической структур. Пусть векторы  $\vec{B}$  и  $\vec{B}_0$  перпендикулярны и принадлежат одной координационной сфере, следовательно, их компоненты можно записать двумя разными способами:

$$\vec{B}_0 = [lmn], \vec{B} = [m\bar{l}\bar{n}], \vec{B}_0 = [lmn], \vec{B} = [m\bar{n}\bar{l}]. \quad (8)$$

Рассмотрим первый случай, для него условием перпендикулярности  $\vec{B}$  и  $\vec{B}_0$  будет равенство:

$$2ml = n^2. \quad (9)$$

Пусть  $m = 2k^2, l = s^2$ , тогда  $n$  принимает значение  $2ks$ , где  $k$  и  $s$  – произвольные положительные целые числа. Тогда семейство векторов  $\vec{B}$  и  $\vec{B}_0$  можно представить в виде:

$$\vec{B}_0 = [s^2, 2k^2, 2ks], \vec{B} = [2k^2, s^2, -2ks]. \quad (10)$$

Выбирая различные значения  $k$  и  $s$ , мы находим различные значения  $\vec{A}$  и  $\vec{C}$  и выбираем из них те, которые удовлетворяют условиям тетрагональ-

ной структуры ( $|\vec{B}| = |\vec{C}|$  или  $|\vec{B}| = |\vec{A}|$ ) или кубической ( $|\vec{B}| = |\vec{C}| = |\vec{A}|$ ).

Рассмотрим второй случай, для него условием перпендикулярности  $\vec{B}$  и  $\vec{B}_0$  будет равенство:  $lm + mn = nl$ , из которого выражаем:

$$n = \frac{lm}{l-m}. \quad (11)$$

Положим  $l = m + k$ , а  $m = ks$ , тогда  $n = s(ks + k)$ . Отсюда, вектора  $\vec{B}_0$  и  $\vec{B}$  после отбрасывания общего множителя принимают следующий вид:

$$\vec{B}_0 = [s+1, s, s(s+1)], \vec{B} = [s, s(s+1), -(s+1)]. \quad (12)$$

Это свидетельствует о существовании однопараметрического семейства векторов  $\vec{B}_0$  и  $\vec{B}$ , которые порождают в общем случае тетрагональную решетку совпадающих узлов.

Приведем ниже табл. 1, содержащую примеры тетрагональной и кубической структур решеток совпадений, имеющих наименьшие величины постоянных решеток.

Рассмотрим ОЦК решетку. Возьмем вектор  $\vec{B}_0$  в виде:

$$\vec{B}_0 = [l+1/2, m+1/2, n+1/2] \quad (13)$$

Вектор  $\vec{B}$  будет иметь такие же компоненты, которые переставлены местами и могут иметь противоположный знак. В общем случае будет опять получаться моноклинная структура решеток совпадающих узлов. Однако в этом случае вектора этой решетки будут иметь полуцелые или целые компоненты. Возьмем для примера вектор  $\vec{B}_0 = \left[ \frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$ , а вектор  $\vec{B} = \left[ \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right]$ . Определяем вид вектора  $\vec{A}$ :  $\vec{A} = [p_2 - p_1, p_1 - p_2, 2p_1 + p_2]$ . Если взять  $p_2 = p_1 = 1$ , то вектор  $\vec{A} = [001]$ , и, зная  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$ , определяем  $\vec{C} = [3\bar{1}0]$ . Условия и методика определения орторомбической структуры решетки совпадений такие же, что и в случае примитивной решетки. Приведем ниже табл. 2 примеров для моноклинной и орторомбической структур решеток совпадений в случае ОЦК решетки исходного кристалла.

Проанализируем случай ГЦК решетки. Возьмем вектор  $\vec{B}_0$  в виде:

$$\vec{B}_0 = [l+1/2, m+1/2, n]. \quad (14)$$

Вектор  $\vec{B}$  будет иметь такие же компоненты, которые переставлены местами и могут иметь противоположный знак. Решетка совпадений, если исходная решетка – ГЦК, имеет в общем случае также моноклинную структуру. Отличие бу-

**Таблица 1.** Характеристики угла поворота и ячейки решетки совпадающих узлов тетрагональной и кубической структур.

[Table 1. Characteristics of the lattice cell of matching nodes and the angle of rotation of tetragonal and cubic structures]

$B_0$	$B$	$p_1$	$p_2$	$P_1$	$P_2$	$A$	$C$	$\varphi$	$\Sigma$
Тетрагональная структура [Tetragonal structure]									
[814]	[184]	1	0	[447]	[110]	[447]	[814]	90°	6561
[296]	[926]	1	0	[667]	[110]	[667]	[296]	90°	14641
[9 8 12]	[8 9 12]	1	0	[12 12 1]	[110]	[12 12 1]	[9 8 12]	90°	83521
Кубическая структура [Cubic structure]									
[122]	[2 1 2]	1	0	[221]	[110]	[221]	[122]	90	81
[632]	[326]	1	0	[263]	[358]	[263]	[632]	90	2401
[12 4 3]	[431]	1	0	[3 12 4]	[8 7 15]	[3 12 4]	[12 4 3]	90	28561

**Таблица 2.** Характеристики угла поворота и ячейки решетки совпадающих узлов моноклинной и орторомбической структур для ОЦК решетки.

[Table 2. Characteristics of the lattice cell of matching nodes and the angle of rotation of monoclinic and orthorhombic structures for bcc lattice]

$B_0$	$B$	$p_1$	$p_2$	$P_1$	$P_2$	$A$	$C$	$\varphi$	$\Sigma$
Моноклинная структура [Monoclinic structure]									
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	2	[011]	[011]	[035]	[253]	142.14°	19
$\begin{bmatrix} 1 & 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	1	[114]	[221]	[552]	[11 1 0]	78.46°	135
$\begin{bmatrix} 3 & 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{3} & 1 & \bar{3} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	1	[233]	[011]	[215]	[8 21 1]	101.72°	253
Орторомбическая структура [Orthorhombic structure]									
$\begin{bmatrix} 1 & 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	[114]	[221]	[114]	[5 13 2]	50.48°	99
$\begin{bmatrix} 3 & 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{3} & 1 & \bar{3} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	[233]	[011]	[233]	[12 15 7]	99.08°	209
$\begin{bmatrix} 1 & 5 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{5} & 1 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	[3 2 13]	[230]	[3 2 13]	[11 68 13]	92.12°	2457

дет заключаться лишь в виде векторов, образующих ее. Возьмем для примера вектор  $\vec{B}_0 = \begin{bmatrix} 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ ,

а вектор  $\vec{B} = \begin{bmatrix} 3 & \bar{1} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ . Определяем вид вектора  $\vec{A}$ :

$\vec{A} = \left[ \frac{3}{2} p_2 - \frac{1}{4} p_1, \frac{3}{4} p_1 - \frac{1}{2} p_2, \frac{9}{4} p_1 + \frac{1}{2} p_2 \right]$ . Если взять  $p_2 = p_1 = 1$ , то вектор  $\vec{A} = [517]$ . Зная  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$ , опреде-

ляем  $\vec{C} = \begin{bmatrix} 11 & \bar{5} & \bar{15} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$ . Условия и методика определе-

ния орторомбической структуры решетки совпадения такие же, что и в случае примитивной решетки, поэтому можно опустить их описание. Приведем ниже табл. 3 примеров для моноклинной и орторомбической структур решетки совпадений в случае ГЦК решетки исходного кристалла.

**Таблица 3.** Характеристики угла поворота и ячейки решетки совпадающих узлов моноклинной и орторомбической структур для ГЦК решетки.

[Table 3. Characteristics of the lattice cell of matching nodes and the angle of rotation of monoclinic and orthorhombic structures for fcc lattice]

$B_0$	$B$	$p_1$	$p_2$	$P_1$	$P_2$	$A$	$C$	$\varphi$	$\Sigma$
Моноклинная структура [Monoclinic structure]									
$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	1	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	[110]	[311]	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	146.44	18
$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	1	$[\bar{9}\bar{3}\bar{1}]$	[243]	[7 11 5]	$\begin{bmatrix} 1 & 21 & \bar{7} \\ 14 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	94.10	1274
$\begin{bmatrix} 0 & 3 & 3 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{3} & \bar{3} & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	1	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$\begin{bmatrix} \bar{3} & 0 & 3 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	[531]	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 4 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	126.22	5346
Орторомбическая структура [orthorhombic structure]									
$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{3} & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	$[\bar{9}\bar{3}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{2}\bar{3}]$	$[\bar{9}\bar{3}\bar{1}]$	$\begin{bmatrix} \bar{3} & 1 & 15 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	107.46	910
$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 5 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{5} & \bar{1} & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	$[\bar{1}\bar{5}\bar{1}]$	$[\bar{5}\bar{0}\bar{5}]$	$[\bar{1}\bar{5}\bar{1}]$	$\begin{bmatrix} 1 & 5 & 13 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	92.20	702
$\begin{bmatrix} 0 & 3 & 5 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3 & 0 & \bar{5} \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	1	0	[553]	[330]	[553]	$\begin{bmatrix} 25 & 17 & 15 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$	137.33	2006

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулируем основные результаты работы. Найдены условия получения решеток совпадения различных сингоний в примитивных, ГЦК и ОЦК кубических кристаллах. Представлены таблицы для решеток совпадения с параметрами ячейки, имеющих малые индексы. Наличие разных сингоний решеток совпадения предполагает существование элементов симметрии для решеток совпадений, не являющихся элементами симметрии для контактирующих кристаллов. Количество таких элементов симметрии определяется группой симметрии решетки совпадения. Поэтому появляется возможность получения поликристаллических структур, имеющих разные углы разориентации кристаллитов на базе общей решетки совпадения. В таких поликристаллических структурах будут отсутствовать механические напряжения, связанные с наличием дисклинаций, вызванных несоответствием ориентаций контактирующих кристаллитов с огранкой каждого кристаллита специальными границами, и, как следствие, они будут иметь относительно высокую стабильность.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даринский Б. М., Прижимов А. С., Шаров М. К. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018,

т. 20, № 1, с. 50–55. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/476>

2. Bollmann W. // *Phil. Mag.*, 1967, vol. 16, pp. 363–381. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229748>

3. Bollmann W. // *Phil. Mag.*, 1967, vol. 16, pp. 383–399. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229749>

4. Grimmer H. // *Acta Cryst.*, 1974, vol. A 30, pp. 680–680. DOI: <https://doi.org/10.1107/S056773947400163X>

5. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D. T. // *Acta Cryst.*, 1974, vol. A 30, pp. 197–207. DOI: <https://doi.org/10.1107/S056773947400043X>

6. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. *Границы зерен в металлах*. М.: Металлургия, 1980, 224 с.

7. Глейтер Г., Чалмерс Б. *Большеугольные границы зерен*. М.: Мир, 1975, 376 с.

8. Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1986, т. 10, с. 5–14.

9. Fortes M. A. // *Phys. Stat. Sol.*, 1977, vol. B 82, pp. 377–382. DOI: <https://doi.org/10.1002/psb.2220820143>

10. Bonnet R., Durand F. // *Scripta Met.*, 1975, vol. 9, pp. 935–939. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)

11. Bonnet R. // *Scripta Met.*, 1976, vol. 10, pp. 801–806. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90297-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90297-0)

12. Bonnet R., Cousineau E. // *Acta Cryst.*, 1977, vol. A 33, pp. 850–856. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739477002058>

13. Рыбин В. В., Перевезенцев В. Н. // *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 3188–3193.

14. Андреева А. В., Фионова Л. К. // ФММ, 1977, т. 44, с. 395–400.
15. Кайбышев О. А., Валиев Р. З. *Границы зерен и свойства металлов*. М.: Metallurgy, 1987, 214 с.
16. Копецкий Ч. В., Орлов А. Н., Фионова Л. К. *Границы зерен в чистых материалах*. М.: Наука, 1987, 160 с.
17. Бокштейн Б. С. *Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах*. М.: Metallurgy, 1988, 272 с.
18. Kobayashi S., Tsurekawa S., Watanabe T. // *Beilstein J Nanotechnol*, 2016, vol. 7, pp. 1829–1849.
19. Сухомлин Г. Д. // *Металлофизика, новейшие технологии*, 2013, т. 35, № 9, с. 1237–1249
20. Watanabe T. // *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, pp. 4095–4115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5393-z>

## SYSTEMATICS OF COINCIDENCE SITE LATTICES FOR BCC AND FCC CRYSTALS

© 2018 B. M. Darinsky, N. D. Efanova, A. S. Prizhimov

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: darinskii@mail.ru

Received 15.10.2018

**Abstract.** The object of this study is polycrystalline materials containing intercrystalline boundaries in face centered cubic and body centered cubic crystals. A wide variety of geometric characteristics that determine the atomic structure and physical properties of intercrystalline boundaries, gives rise to the expediency of systematization of the entire set of possible boundaries. The intercrystalline boundaries obtained on the basis of the coincidence of nodes are an important family of defects in polycrystals, so these defects are given a lot of research, but currently there is no complete systematization. The construction of such systematization was the purpose of this paper. The basis of classification is the coordination polyhedron of the face centered cubic and body centered cubic lattice. As parameters defining the geometry of the lattice matching of the nodes of the selected pair of vectors and the lattice vector that defines the axis of rotation was used. Using algebraic methods used in studies of solid rotation, formulas are obtained for the crystallographic plane in which all possible axes of turns and vectors of the lattice cell of matching nodes should lie. As a result, it was shown that the coincidence lattices of general form belong to monoclinic crystal structure. In particular cases they may belong to cubic crystal structure. It is shown that such lattices of coinciding nodes are possible, which are obtained at different parameters of rotation, so polycrystals on the basis of the common lattice of coincidences are possible. The tables for face centered cubic and body centered cubic crystals is constructed in which the data are systematized for the vectors of the cell of the lattice of coincidences, rotation angles, the number of atoms in the cell at different initial characteristics of rotation.

**Keywords:** lattice matching of the nodes of the crystal, disordering, interfaces, structure.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/632>

### REFERENCES

1. Darinsky B. M., Prizhimov A. S., Sharov M. K. *Condensed Matter and Interphases*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 50–55. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/476> (in Russ.)
2. Bollmann W. *Phil. Mag.*, 1967, vol. 16, pp. 363–381. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229748>
3. Bollmann W. *Phil. Mag.*, 1967, vol. 16, pp. 383–399. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436708229749>
4. Grimmer H. *Acta Cryst.*, 1974, vol. A 30, pp. 680–680. DOI: <https://doi.org/10.1107/S056773947400163X>
5. Grimmer H., Bollmann W., Warrington D. T. *Acta Cryst.*, 1974, vol. A 30, pp. 197–207. DOI: <https://doi.org/10.1107/S056773947400043X>
6. Orlov A. N., Perevezentsev V. N., Rybin V. V. *Grain Boundaries in Metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1980, 224 p. (in Russ.)

7. Gleyter G., Chalmers B. *High-angle Grain Boundaries*. Moscow, Mir Publ., 1975, 376 p. (in Russ.)
8. Straumal B. B., Shvindlerman H. P. *Surface. Physics, Chemistry, Mechanics*, 1986, vol. 10, pp. 5–14. (in Russ.)
9. Fortes M. A. *Phys. Stat. Sol.*, 1977, vol. B 82, pp. 377–382. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820143>
10. Bonnet R., Durand F. *Scripta Met.*, 1975, vol. 9, pp. 935–939. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)
11. Bonnet R. *Scripta Met.*, 1976, vol. 10, pp. 801–806. DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90297-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90297-0)
12. Bonnet R., Cousineau E. *Acta Cryst.*, 1977, vol. A 33, pp. 850–856. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739477002058>
13. Rybin V. V., Perevezentsev V. N. *FTT* [Technical Physics], 1975, vol. 17, pp. 3188–3193. (in Russ.)
14. Andreeva A. V., Fionova L. K. *Fizika Metallov i Metallovedenie* [Physics of Metals and Metallography], 1977, vol. 44, pp. 395–400. (in Russ.)
15. Kaibyshev O. A., Valiev R. Z. *Grain Boundaries and Properties of Metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1987, 214 p. (in Russ.)
16. Kopetsky H. V., Orlov A. N., Fionova L. K. *Grain Boundaries in Pure Materials*. Moscow, Nauka Publ., 1987, 160 p. (in Russ.)
17. Bokshtein B. S. *Structure and Properties of Internal Interfaces in Metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1988, 272 p. (in Russ.)
18. Kobayashi S., Tsurekawa S., Watanabe T. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2016, vol. 7, pp. 1829–1849. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.176>
19. Sukhomlin G. D. *Metallofizika, noveishie tekhnologii*, 2013, vol. 35, iss. 9, pp. 1237–1249. (in Russ.)
20. Watanabe T. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, pp 4095–4115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5393-z>

---

*Даринский Борис Михайлович* – д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208735, e-mail: [darinskii@mail.ru](mailto:darinskii@mail.ru)

*Ефанова Наталья Дмитриевна* – студент физического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (950) 7585719, e-mail: [efanowanatalia@gmail.com](mailto:efanowanatalia@gmail.com)

*Прижимов Андрей Сергеевич* – к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208735, e-mail: [rnileme@mail.ru](mailto:rnileme@mail.ru)

*Boris M. Darinskiy* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208735, e-mail: [darinskii@mail.ru](mailto:darinskii@mail.ru)

*Natalia D. Efanova* – Student of Physics Faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (950) 7585719, e-mail: [efanowanatalia@gmail.com](mailto:efanowanatalia@gmail.com)

*Andrey S. Prizhimov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (473) 2208735, e-mail: [rnileme@mail.ru](mailto:rnileme@mail.ru)

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЛАГОПЕРЕНОС С ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА ПО ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2018 В. И. Егочина, Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,  
наб. Северной Двины, 17, 163002 Архангельск, Россия  
e-mail: egochina.vi@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2018

**Аннотация.** Целью описанных в работе исследований была проверка возможности использования поверхности льда в качестве генератора влаги при измерениях влагопроводности грунтов. В работе представлены результаты исследования влияния различных физических условий на влагоперенос лед - дисперсная среда при отрицательных температурах, таких как: градиент температуры по направлению влагопереноса, действие гравитационного поля, наличие примесей во льду.

**Ключевые слова:** влагоперенос, градиент температуры, гравитационное действие, песок, лед, квазижидкий слой.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/634>

### ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия мерзлых пород наиболее сложным объектом исследования являются дисперсные породы. Вода в них обычно находится в трех агрегатных состояниях: льда, пара и незамерзшей воды. Количество переохлажденной воды в мерзлых и промерзающих грунтах принято называть «незамерзшая вода» [1–3], которая представляет собой часть связанной воды, содержание которой уменьшается с понижением отрицательной температуры. Лед и незамерзшая вода находятся постоянно в динамическом равновесии. Молекулы незамерзшей воды подвижны и определяют такое свойство, как влагопроводность. Оно определяет перенос влаги в мерзлых грунтах в направлении убывания потенциала частиц [4]. Наибольший интерес в области геокриологии в настоящее время представляют вопросы миграции связанной и капиллярной воды и пара, от которых зависит решение ряда задач в области грунтоведения, инженерной геологии, почвоведения и геокриологии [5–9]. Проводились работы по изучению процесса зарождения льда в поровом пространстве влажосодержащих грунтов [10, 11], работы по изучению влияния степени водогазонасыщения на температурные де-

формации мерзлых грунтов [12]. Особенность процесса замерзания воды в мерзлом грунте состоит в неодновременности фазового перехода воды в пределах близкорасположенных участков его порового пространства. С термодинамической точки зрения причиной миграции воды и пара в мерзлых грунтах является неравновесное состояние системы «грунт-влага». Влагоперенос в мерзлых грунтах обусловлен с термодинамической позиции действием градиентов поверхностной энергии, осмотического давления, температуры, электрического и других потенциалов.

В физике почв для описания движения влаги применяют термин «фильтрация». При описании процесса считается, что вода по всем порам движется с одинаковой скоростью. Но равномерное движение влаги встречается в природе не часто, в основном в периоды весеннего снеготаяния, верховодки, при движении грунтовых вод. Движение воды в насыщенной почве описывается законом Дарси. В работах [13, 14] приведены виды фильтрации; коэффициенты фильтрации для различных по своему характеру и природе почв; выделены две стадии поглощения воды почвой – стадия впитывания, при котором происходит быстрое поглоще-

ние воды в ненасыщенную влагой почву, и стадия водопроницаемости – движение воды в насыщенной почве.

С появлением компьютерной томографии появилась возможность обследовать мерзлые и промерзающие породы и почвы для решения физических, биологических, химических и геологических задач [15, 16]. Были проведены исследования криогенных элементов строения образцов почв при промерзании [17].

Но на данный момент все методы определения незамерзшей воды являются трудоемкими. В работе [18, 19] предложен ускоренный метод оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах. Методика эксперимента заключается в определении активности поровой воды при положительной (комнатной) температуре с последующим термодинамическим пересчетом на зависимость содержания незамерзшей воды от отрицательной (по Цельсию) температуры.

Таким образом, можно выделить ряд основных недостатков при исследовании мерзлых грунтов:

- отсутствие математических моделей влагоперехода в грунт;
- несовершенство методик измерений, которые проводятся при наличии градиента температур без учета его влияния в температурном диапазоне от +0.5 до –10 °С, т. е. рассматриваются промерзающие и оттаивающие грунты, в которых уже существует жидкая фаза;
- не учитывается фаза предплавления льда;
- не рассматривается действие гравитационного поля на влагоперенос;
- малый диапазон температур.

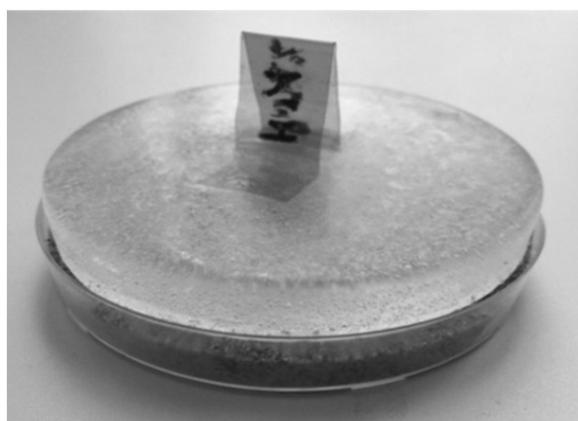
Авторами работы [20] в лаборатории физики дисперсных систем был обнаружен процесс стекания квазижидкого слоя по поверхности льда и выявлено, что такой слой на поверхности льда при времени восстановления в 85 секунд является генератором влаги в дисперсную среду при отрицательных температурах [21]. Для развития теории влагопереноса с поверхности льда в дисперсную среду при отрицательных температурах, необходимо знать, от каких физических условий зависит этот процесс.

Цель работы – изучение влияния физических условий (наличие примесей во льду, направление гравитационного поля и градиента температуры, наличие разных дисперсных сред), а так же общих особенностей (временная динамика и распределение влаги по глубине образца) на влагоперенос лед – дисперсная среда при различных температурах. Диапазон температур был выбран от –5 до –24 °С (по техническим возможностям морозильной камеры).

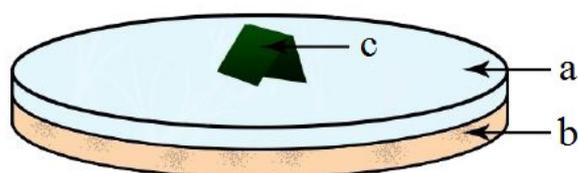
Для изучения влагопереноса с поверхности льда исследовались следующие образцы дисперсной среды: речной песок, силикагель, белая сажа БС-50, каолиновая (белая) глина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились с помощью весового способа. При весовом методе в качестве измерительной ячейки использовалась чашка Петри диаметром 9.6 см. Внешний вид представлен на рис. 1. Ячейка засыпалась порошком разных веществ, глубина засыпки составляла порядка 9 мм, и охлаждалась сутки в морозильной камере с автоматическим поддержанием температуры. Для регу-



*a*



*b*

**Рис. 1.** Внешний вид ячейки (*a*) и схематичное изображение установки (*b*), где *a* – ледяная пластина; *b* – песок; *c* – держатель, утопленный в лед

[Fig. 1. The appearance of the cell (*a*) and the schematic picture of the installation (*b*), where *a* – the ice plate; *b* – sand; *c* – holder, recessed into ice]

лировки и контроля температуры морозильная камера была оснащена термодатчиком. Погрешность датчика составляет 0.1 °С. Заранее была изготовлена ледяная пластина, совпадающая по диаметру с ячейкой. Через сутки ледяная пластина, охлажденная до выбранной температуры, помещалась на образец, и начинался отчет времени эксперимента. Ежедневно измерялся прирост массы образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### Исследование временной динамики

Для изучения временной зависимости перехода влаги с поверхности льда в песок и влагопереноса был проведен эксперимент при различных температурах [21]. Результат эксперимента при температуре -5 °С представлен на рис. 2, длительность эксперимента составила 100 часов.

На графике следует выделить две фазы протекания процесса влагопереноса в грунт: область с резким возрастанием влаги до предельного значения и квазилинейную область. Первая область временной динамики влагопереноса описывается следующим уравнением:

$$\Delta m = \Delta m_{\text{пр}}(1 - e^{-\lambda t}), \quad (1)$$

где  $\Delta m_{\text{пр}}$  – предельное значение массы связанной воды, покрывающей равномерно гранулы дисперсной среды;  $\lambda$  – показатель интенсивности влагопоглощения грунта, связан с коэффициентами поверхностного натяжения на границах гранула – вода, вода – воздух и вода – лед, (1/час);  $\Delta m$  – изменение массы воды, перешедшей в дисперсную среду,  $t$  – время. Уравнение (1) получается путем решения дифференциального уравнения (2) переноса влаги:

$$dm = \lambda(m_{\text{пр}} - m)dt. \quad (2)$$

Для влажности, уравнение (1) приводится к следующему виду:

$$W = W_{\text{пр}}(1 - e^{-\lambda t}), \quad (3)$$

где  $\frac{\Delta m}{m} = W$ ,  $W$  – влажность в момент времени  $t$ ,  $W_{\text{пр}}$  – предельное значение влажности, достигнутое в первой фазе.

Представим (3) в логарифмической форме:

$$\ln\left(1 - \frac{W}{W_{\text{пр}}}\right) = -\lambda t. \quad (4)$$

Величину  $W_{\text{пр}}$  можно определить по точке перехода к квазилинейной зависимости. Скорость изменения влажности:  $\frac{dW}{dt} = W_{\text{пр}}\lambda e^{-\lambda t}$ . Тогда

$\ln \frac{dW}{dt} = \ln W_{\text{пр}} + \ln \lambda - \lambda t$ , взяв полиномиальное представление  $W = f(t)$ , можно найти  $\frac{dW}{dt} = f'(t)$

и после этого построив линейную зависимость:

$$\ln \frac{dW}{dt} = (\ln W_{\text{пр}} + \ln \lambda) - \lambda t \quad (5)$$

находим  $\ln W_{\text{пр}}$ ,  $\ln \lambda$  и соответственно  $W_{\text{пр}}$ . Используя линейную аппроксимацию, появляется возможность найти  $\lambda$ .

Данный способ нахождения  $W_{\text{пр}}$  дает возможность проверки уравнения (4). На рис. 3 представлена проверка данного соотношения для белой глины при различных температурах.

Используя линейную аппроксимацию, появляется возможность найти  $\lambda$ . В табл. 1 представлены

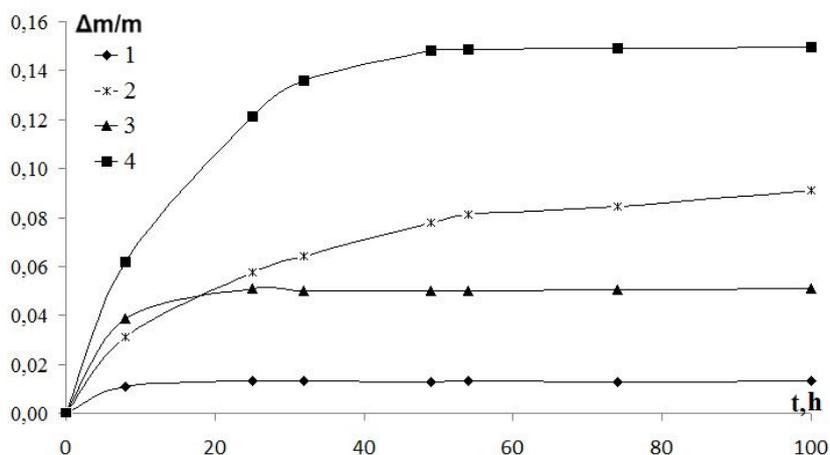
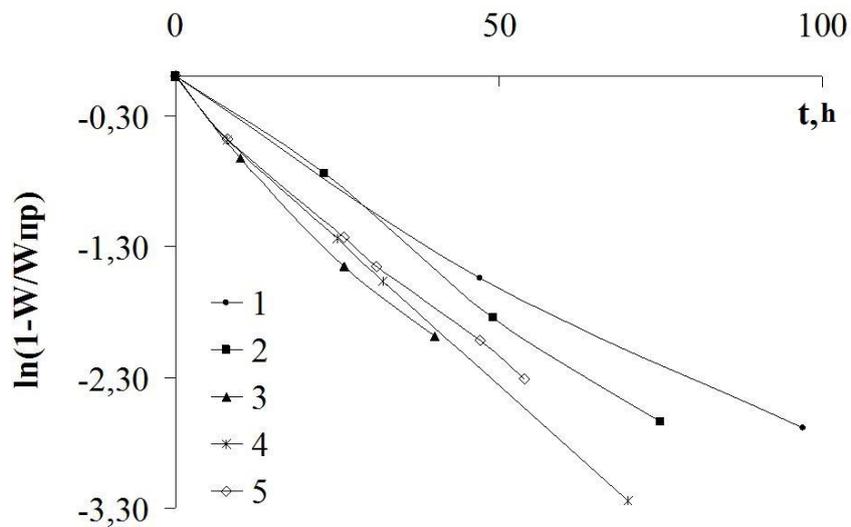


Рис. 2. Временная зависимость влагоперехода лед - дисперсная среда при температуре -5 °С; речной песок (1), каолиновая (белая) глина (2), белая сажа БС-50 (3), силикагель (4)

[Fig. 2. The time dependence of the moisture transition is ice - a dispersed medium at a temperature of -5 °С; river sand (1), kaolin (white) clay (2), carbon white (3), silica gel (4)]



**Рис. 3.** Проверка формулы (4) для белой глины при температурах:  $-14$  (1),  $-10$  (2),  $-7$  (3),  $-5$  (4) и  $-3$  (5) °C  
**[Fig. 3.** Checking the formula (4) for white clay at temperatures:  $-14$  (1),  $-10$  (2),  $-7$  (3),  $-5$  (4) и  $-3$  (5) °C]

обработанные результаты статьи [21]; приведены сравнительные значения вероятности перехода молекул воды в порошок дисперсной среды (ДС) при различных температурах эксперимента.

Чем больше температура, тем больше вероятность того, что молекулы воды смогут перейти в большем объеме в грунт. Материалы, представленные в таблице, имеют достаточно высокую скорость влагопереноса.

Во второй фазе перенос влаги происходит по незамерзшей пленке воды [4]. Из описанных далее экспериментов следует, что движущей силой потока влаги выступают: гравитационное действие, градиент температуры и градиент концентрации.

#### Исследование распределения влажности по глубине

По окончании эксперимента была определена глубина проникновения влаги и влажность каждого слоя: образец делился на 6 частей по высоте,

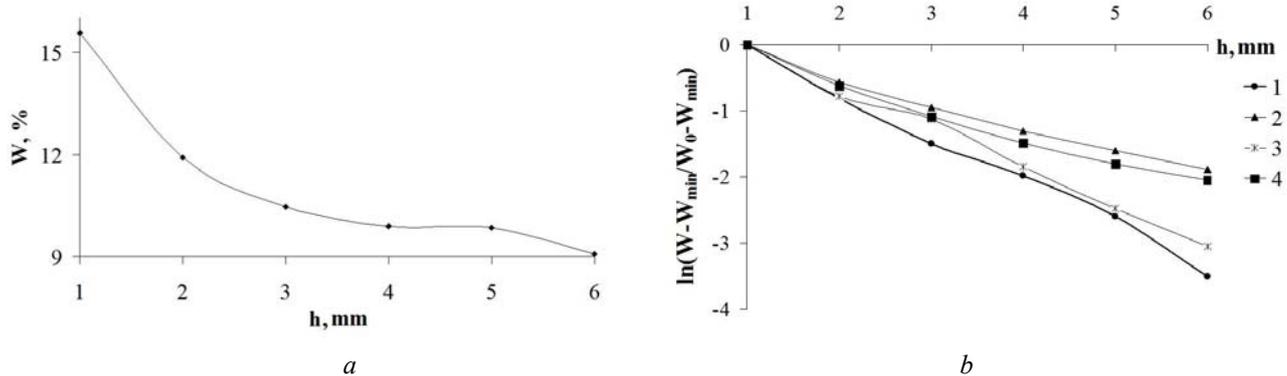
примерно по 1 мм каждый, и высушивался в тепловой камере. На рис. 4 представлено распределение влаги по глубине белой глины при температуре  $-5$  °C и проверка уравнения (11) представленного далее.

Распределение влаги по глубине имеет вид:  $W_h = W_0 e^{-\alpha h}$ , где  $h$  – это высота выбранного слоя. Учитывая фактор накопления влаги внизу ячейки, необходимо отнять минимальную влажность образца  $W_{\min}$ , полученную после распределения. С учетом наличия минимальной влажности и при стремлении глубины ячейки к бесконечному значению, получаем:  $W_h - W_{\min} = (W_0 - W_{\min}) e^{-\alpha h}$ . Проверка данного уравнения представлена на рис. 4b.

Первый слой имеет максимум влажности, так как он непосредственно соприкасался со льдом, далее наблюдаем уменьшение влаги по образцу до 3 слоя, что соответствует 6 мм по высоте ячейки. Представим распределение поглощенной влаги

**Таблица 1.** Величины  $\lambda$  в различных порошках ДС  
**[Table 1.** Values  $\lambda$  at the various powders dispersed medium]

	$\lambda$ (1/час) [1/h]				
	$t = -14^\circ\text{C}$	$T = -10^\circ\text{C}$	$t = -7^\circ\text{C}$	$t = -5^\circ\text{C}$	$t = -3^\circ\text{C}$
Силикагель [Silica gel]	0.0190	0.0628	0.0579	0.0749	0.1225
Белая (каолиновая) глина [Kaolin (white)] clay]	0.0276	0.0360	0.0554	0.0627	0.0417
Белая сажа БС-50 [Carbon white]	0.0034	0.0294	0.5325	0.1805	0.0627
Песок [River sand]	0.0117	0.0113	0.5366	0.2271	0.1733



**Рис. 4.** Распределение влаги по глубине слоя для белой глины (а); (б) проверка уравнения для белой глины при температурах: -14 (1), -7 (2), -5 (3) и -3 (4) °С  
**[Fig. 4.** The moisture distribution in the depth of the layer for white clay (a); (b) checking the formula for white clay at temperatures: -14 (1), -7 (2), -5 (3) и -3 (4) °С]

образцом. Интенсивность потока влаги  $J = \frac{dm_{\text{прош}}}{S \cdot dt}$

при прохождении слоя  $dx$  грунта:

$$J_{\text{прош}} = J_{\text{вх}} - dJ, \quad (6)$$

где  $dJ$  – изменение интенсивности, связанное с переходом влаги в поры и с переходом в свободное состояние и последующим замерзанием. Допустим, что  $dJ = \alpha \cdot J_{\text{вх}} \cdot dx$ , где  $\alpha = \frac{dJ}{J_{\text{вх}} \cdot dx}$ . Тогда уравнение

(6) преобразуется:

$$J_{\text{прош}} = J_{\text{вх}} - \alpha \cdot J_{\text{вх}} dx, \quad (7)$$

В этом случае закон убывания потока становится подобным закону Бугера:

$$J(x) = J_0 e^{-\alpha x}, \quad (8)$$

где  $J_0$  – поток на нулевом уровне глубины,  $x$  – глубина слоя вещества,  $\alpha$  – коэффициент поглощения влаготтока. Соответствующая поглощенная интенсивность:  $J_0 - J(x) = J_0 (1 - e^{-\alpha x})$ . Применим данную закономерность на переносимую массу воды:

$$dm_{\text{погл}} = dt \cdot S \cdot \alpha \cdot J_0 e^{-\alpha x} dx. \quad (9)$$

После дифференцирования уравнения (9) получаем:

$$\Delta m_{\text{погл}} = S \cdot \alpha \cdot J_0 \int_0^{\tau} dt \cdot \int_0^x e^{-\alpha x} dx = S \cdot J_0 \tau \cdot e^{-\alpha x}. \quad (10)$$

Таким образом,  $\Delta m_{\text{погл}} = \Delta m_0 e^{-\alpha x}$ . Проверка этого условия:

$$\ln \frac{\Delta m_{\text{погл}}}{(\Delta m_0)_{\text{погл}}} = -\alpha x. \quad (11)$$

И это позволяет определить значение  $\alpha$  при размерности  $[\alpha] = \frac{1}{\text{мм}}; \frac{1}{\text{см}}; \frac{1}{\text{м}}$ .

### Исследование влияния примесей во льду

В природе лед всегда содержит некоторое количество примеси, поэтому актуальной стала задача о выяснении влияния примесей во льду на влагопереход. Были проведены исследования с примесями NaOH, NaCl, KCl и KOH при различных весовых концентрациях (%): 3.5; 1; 0.1; 0.01 и 0.001. Максимальная концентрация соответствует морской воде по NaCl. Эксперимент проводился весовым методом. Для обеспечения однородности распределения примеси во льду заморозка льдинки осуществлялась послойно по 0.5 мм. Толщина льдинки была 1 см, а таких слоев – порядка 20.

Показателем эффективности  $\eta$  действия примеси на влагоперенос является отношение массы воды, поглощенной дисперсной средой при наличии примеси  $\Delta m(C)$ , к поглощенной влаге в отсутствие примеси  $\Delta m(0)$ :

$$\eta = \frac{\Delta m(C)}{\Delta m(0)}. \quad (12)$$

Зависимость показателя эффективности действия примеси во льду от самой примеси можно представить следующим сравнительным рядом:  $\eta(\text{KCl}) > \eta(\text{KOH}) > \eta(\text{NaCl}) > \eta(\text{NaOH})$ .

Причина возрастания влагопереноса связана с уменьшением поверхностного натяжения  $\sigma$  и соответственно увеличению вероятности перехода:

$$w = \exp\left(-\frac{\sigma \cdot S}{kT}\right), \quad (13)$$

где  $S$  – площадь сечения объема молекулы воды.

Наличие соли, особенно при значениях концентрации более 1 %, способствует процессу перехода воды со льда в песок по причине уменьшения коэффициента поверхностного натяжения. По результатам исследования можно сделать вывод, что

присутствие соли активизирует процесс влагопереноса в дисперсной среде.

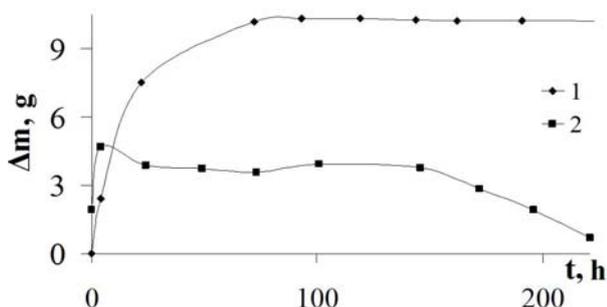
### Исследование влияния направления гравитационного поля

Для изучения влияния действия гравитационного поля на влагоперенос было изготовлено две измерительные ячейки. В первой ячейке лед располагался над образцом, и поток влаги совпадал с направлением гравитационного поля. Во второй ячейке ледяная пластина была закреплена под образцом, в данном случае действие гравитационного поля препятствовало процессу влагопереноса с поверхности льда.

Рис. 5 иллюстрирует процесс влагопереноса при различном положении ледяной пластины для порошка силикагеля.

При положении льда сверху образца происходит накопление влаги в образце, гравитационное поле способствует потоку воды с поверхности льда. При положении льда под образцом масса образца сначала возрастает по причине градиента поверхностной энергии, а затем начинает убывать, что возможно связано с диффузией паров воды и движением водной пленки в результате стекания под действием гравитационного поля.

Молекулы  $H_2O$  перемещаются под действием гравитационного поля прыжковым образом, как и в обычной воде. Число прыжков по направлению гравитационного поля  $n_{\uparrow} = \frac{1}{6} n_0 v e^{\frac{mg\delta}{kT}}$  и против гравитационного поля  $n_{\downarrow} = \frac{1}{6} n_0 v e^{-\frac{mg\delta}{kT}}$ . Здесь  $m$  – масса молекулы,  $\delta$  – длина прыжка молекулы,  $n_0$  – концентрация молекул  $H_2O$ ,  $v$  – частота колебаний.



**Рис. 5.** Действие гравитационного поля при температуре  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ; лед сверху (1), лед снизу (2) образца  
[**Fig. 5.** The influence of the gravitational field at a temperature of  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ; ice above (1), ice below (2) of the sample]

Различие  $n_{\uparrow}$  и  $n_{\downarrow}$  порождает поток молекул в направлении гравитационного поля:

$$\Delta n = \frac{1}{6} n_0 v \left( e^{\frac{mg\delta}{kT}} - e^{-\frac{mg\delta}{kT}} \right) = \frac{1}{3} n_0 v \cdot \text{Sh} \left( \frac{mg\delta}{kT} \right), \quad (14)$$

где Sh – гиперболический синус.

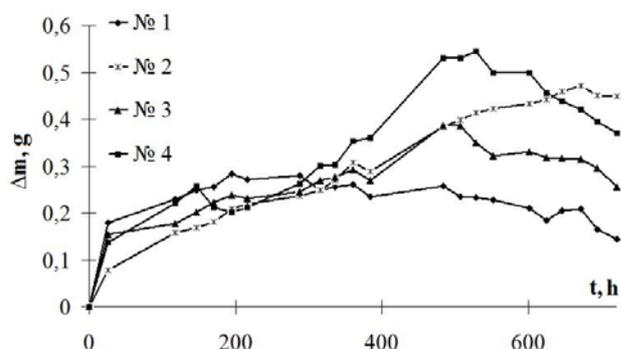
$$\text{Для случая малости } mg\delta < kT: \Delta n = \frac{n_0 v \cdot mg\delta}{3kT}.$$

Это приводит к разнице масс:

$$\Delta m_g = \frac{n_0 v \cdot m^2 g \delta}{3kT} \cdot St. \quad (15)$$

### Исследование влияния градиента температуры

Все исследования, проведенные ранее, проводились в изотермических условиях. В связи с этим, было решено провести эксперимент по изучению влияния температурного градиента на влагоперенос. Измерительные ячейки были оборудованы нагревательным элементом с целью изменения температуры по направлению влагопереноса. Одна ячейка не содержала нагревательного элемента и выступала в качестве контрольной. С помощью медь-константановой термопары измерялась разница температур в ячейке, и одна термопара размещалась на границе лед-песок. Измерения прироста массы проводились весовым методом. Также были получены показания термоэдс термопары, силы тока и напряжения. Используя несколько значений тока подогрева, были выявлены зависимости, изображенные на рис. 6. Эксперимент проходил в три этапа при разном значении тока подогрева. На первом этапе ток подогрева составил 60 мА; на втором этапе спустя 240 часов и до 460 часов ток был уменьшен в 1.5 раза до зна-



**Рис. 6.** Влияние градиента температуры при влагопереносе лед-песок при температуре  $-5\text{ }^\circ\text{C}$   
[**Fig. 6.** Influence of temperature gradient at ice-sand moisture transfer at  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ]

чения 45 мА, и наблюдался спад прироста массы в образце; на третьем этапе в период после 720 часов при значении тока 90 мА происходил синхронный спад на всех ячейках. Задержка в показаниях прироста массы после изменения величины тока подогрева объясняется установлением термодинамического равновесия.

Причина наблюдаемого эффекта связана с температурной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения. Градиент температуры вызывает термокапиллярный поток влаги интенсивности  $J \sim \frac{d\sigma}{dT}$ .

Эффект подсушивания образца обусловлен несколькими причинами. Первая причина связана с температурной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  (термокапиллярный эффект). Поток в этом случае согласно [22]:

$$\frac{\Delta m_{\sigma}}{\Delta t \cdot S} = \frac{ph}{2\eta} \left( \frac{d\sigma}{dT} \right) \frac{dT}{dx}, \quad (16)$$

где  $p$  – плотность,  $h$  – толщина пленки, здесь  $\eta$  – коэффициент вязкости. Так как  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ , то  $\frac{\Delta m_{\sigma}}{\Delta t \cdot S} < 0$  при градиенте температуры  $\frac{dT}{dx} > 0$ .

Вторая причина связана с температурной зависимостью коэффициента диффузии  $D$ :

$$\frac{\Delta m_{\Delta T}}{\Delta t \cdot S} = \frac{\partial D}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{dm}{dx}. \quad (17)$$

Учитывая, что  $D = D_0 e^{-\frac{\Delta W}{kT}}$  получаем:

$$\frac{\Delta m_{\Delta T}}{\Delta t \cdot S} = -\frac{\Delta W}{kT^2} D_0 e^{-\frac{\Delta W}{kT}} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{dm}{dx}. \quad (18)$$

Здесь  $\Delta W$  – энергия активации диффузного перемещения.

Третья из возможных причин связана с подплавлением льда и изменением в последнем уравнении  $\frac{dm}{dx}$  и, кроме этого, с изменением  $h$  в уравнении для  $\frac{\Delta m_{\sigma}}{\Delta t \cdot S}$ .

Эксперименты показали, что небольшой градиент температур по направлению влагопереноса способствует замедлению скорости перехода через песок. Это позволяет сделать вывод, что при создании определенного градиента температуры влагоперенос осуществляется в обратном направлении к контакту лед-песок, происходит сушка образца. Такая градиентная сушка имеет техническое применение при сушке древесины.

## ВЫВОДЫ

– Обнаружена двухступенчатость временной динамики проникновения влаги с поверхности льда в грунт.

– Получено математическое уравнение, описывающее изменение влагопоглощения от времени, происходящего по причине действия поверхностных сил при покрытии поверхности гранул пленкой связанной воды.

– Выявлена особенность распределения по глубине поглощенной образцом массы при миграции влаги.

– Установлено влияние примеси солей и щелочей во льду на скорость миграции влаги, что связано с их воздействием на коэффициент поверхностного натяжения.

– Исследовано действие градиента температуры, направленного вдоль потока влаги, на влагоперенос. Высказано предположение о наличии двух причин влияния градиента на интенсивность влагопереноса: температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения и диффузии. Было выяснено, что при достижении определенного градиента температуры наблюдается перенос влаги к холодному концу, что позволяет управлять величиной и направлением переноса влаги;

– Изучена роль гравитационного поля при миграции влаги.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novikov E. A., Shkuratnik V. L., Oshkin R. O. // *Earth's Cryosphere*, 2016, vol. 20, № 1, pp. 91–94. URL: [http://www.izdatgeo.ru/pdf/earth\\_cryo/2016-1/91\\_eng.pdf](http://www.izdatgeo.ru/pdf/earth_cryo/2016-1/91_eng.pdf)
2. Anderson D. M. *The Interface Between Ice and Silicate Surface*. CRREL, USA, March 1967, 31 p.
3. Kozłowski T. // *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2016, № 122, pp. 18–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.10.009>
4. Ершов Э. Д. *Общая геокриология*. Учебник. М.: Изд-во МГУ, 2002, 682 с.
5. Видяпин И. Ю., Чеверев В. Г. *Криосфера Земли*, 2008, т. 12, № 4, с. 43–45.
6. Кудрявцев В. А., Ершов Э. Д., Чеверев В. Г. // *Вестн. МГУ. Сер. Геология*, 1973, № 5, с. 26–34.
7. Старостин Е. Г., Лебедев М. П. // *Криосфера Земли*, 2014, т. 18, № 3, № 4, с. 39–54. URL: <http://www.izdatgeo.ru/pdf/krio/2014-3/46.pdf>
8. Чеверев В. Г. // *Криосфера Земли*, 2003, т. 7, № 2, с. 30–34.
9. Чеверев В. Г. // *Криосфера Земли*, 2006, т. 11, № 4, с. 25–26.
10. Голубев В. Н., Влахова А. В., Ржаницын Г. А., Семенова И. В. // *Криосфера Земли*, 2018, т. 22, № 1, с. 20–26. DOI: [https://doi.org/10.21782/kz1560-7496-2018-1\(20-26\)](https://doi.org/10.21782/kz1560-7496-2018-1(20-26))

11. Zielke S. A., Bertram A. K., Patey G. N. // *J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 120, pp. 1726–1734. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09052>
12. Роман Л. Т., Мерзляков В. П., Малеева А. Н. // *Криосфера Земли*, 2017, т. 21, № 3, с. 24–31. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-3\(24-31\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-3(24-31))
13. Воронин А. Д. *Основы физики почв*. Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986, 244 с.
14. Шеин Е. В. *Курс физики почв*. Учебник. М.: Изд-во МГУ, 2005, 432 с.
15. Torrance J. K., Elliot T., Martin R. // *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2008, vol. 53 (1), pp. 75–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.04.010>
16. Shi Jie Chen, Shu Ping Zhao, Wei Ma, et al. // *Sci. Cold and Arid Regions*, 2014, vol. 1, iss. 2, pp. 107–115.
17. Романенко К. А., Абросимов К. Н., Курчатова А. Н., Рогов В. В. // *Криосфера Земли*, 2017, т. 21, № 4, с. 75–81. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-4\(75-81\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-4(75-81))
18. Истомин В. А., Чувилин Е. М., Буханов Б. А. // *Криосфера Земли*, 2017, т. 21, № 6, с. 134–139. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-6\(134-139\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-6(134-139))
19. Istomin V. A., Chuvilin E. M., Bukhanov B. A., Uchida T. A. // *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2017, No. 137, pp. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.02.005>
20. Тягунин А. В., Копосов Г. Д. *Механическая смесь гранулированного льда с песком. Тепловые и электрофизические свойства*. Монография. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 188 с.
21. Егочина В. И., Тягунин А. В., Булыгина А. В. // *Физический вестник института естественных наук и технологий САФУ*. Сб. научн. тр., 2015, Вып. 14, с. 14–19.
22. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. *Поверхностные силы*. М.: Наука, 1985, 398 с.

## INFLUENCE OF PHYSICAL CONDITIONS ON WATER TRANSITION FROM ICE SURFACE BY THE DISPERSION MEDIUM AT LOW TEMPERATURES

© 2018 V. I. Egochina G. D. Koposov, A. V. Tyagunin

*Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov,  
17, Severnaya Dvina str., 163002 Arkhangelsk, Russia  
e-mail: [egochina.vi@mail.ru](mailto:egochina.vi@mail.ru)*

Received 27.11.2018

**Abstract.** The purpose of the research was to test the possibility of using the ice surface as a generator of moisture in measuring the moisture conductivity of soils. The article presents the results of a study of the influence of various physical conditions on the moisture transition ice - dispersed medium at low temperatures. The experiments were carried out by weight method in the freezer with automatic temperature maintenance. To adjust the temperature, the freezer was equipped with a temperature sensor. Every day, readings of the mass of water transferred to the sample were obtained. The temperature range was chosen from -5 to -24 °C. The results of the study of the influence of factors such as: temperature, the presence of a temperature gradient in the direction of moisture transition, the effect of the gravitational field, the presence of impurities in the ice. Samples of the dispersed medium were selected inorganic: river sand, silica gel, white soot, kaolin (white) clay. NaOH, KOH alkalis and NaCl, KCl salts were used as impurities. Impurity concentration selected (%): 3.5, 1, 0.1, 0.01, and 0.001. Two phases of the process of moisture transfer from the ice surface to the ground were identified: the first is associated with the movement of the diffusion flow; the second is associated with the transfer of moisture through the unfrozen water film. The driving force of the moisture flow is: gravitational action; temperature gradient and concentration gradient. During the experiments, the influence of the selected factors on the moisture transfer of the ice – dispersed medium was revealed: 1) the greater the temperature, the greater the probability that the water molecules will be able to move in a larger volume to the ground; 2) the presence of salt contributes to the process of moisture transfer due to a decrease in the surface tension coefficient; 3) when certain conditions are created, the moisture transfer is carried out in the opposite direction to the ice-sand contact.

**Keywords:** moisture transition, temperature gradient, gravitational action, sand, ice, quasi-liquid layer.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/634>

## REFERENCES

1. Novikov E. A., Shkuratnik V. L., Oshkin R. O. *Earth's Cryosphere*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 91–94. Available at: [http://www.izdatgeo.ru/pdf/earth\\_cryo/2016-1/91\\_eng.pdf](http://www.izdatgeo.ru/pdf/earth_cryo/2016-1/91_eng.pdf)
2. Anderson D. M. *The Interface Between Ice and Silicate Surface*. CRREL, USA, March 1967, 31 p.
3. Kozłowski T. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2016, no. 122, pp. 18–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.10.009>
4. Ershov E. D. *Obshchaya Geokriologiya. Uchebnik* [General Geocryology. Textbook] Moscow, Izd-vo MGU Publ., 2002, 682 p. (in Russ.)
5. Vidyapin I. Y., Cheverev V. G. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2008, vol. 12, no. 4, pp. 43–45. Available at: <http://www.izdatgeo.ru/pdf/krio/2008-4/43.pdf> (in Russ.)
6. Kudryavcev V. A., Ershov E. D., Cheverev V. G. *Vestn. MGU. Ser. Geologiya*, 1973, no. 5, pp. 26–34. (in Russ.)
7. Starostin E. G., Lebedev M. P. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2014, vol. 18, no. 3, pp. 46–54. Available at: <http://www.izdatgeo.ru/pdf/krio/2014-3/46.pdf> (in Russ.)
8. Cheverev V. G. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2003, vol. 7, no. 2, pp. 30–34. (in Russ.)
9. Cheverev V. G. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2006, vol. 11, no. 4, pp. 25–26. (in Russ.)
10. Golubev V. N., Vlasova A. V., Rzhanicyn G. A., Semenova I. V. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2018, vol. 22, no. 1, pp. 20–26. DOI: [https://doi.org/10.21782/kz1560-7496-2018-1\(20-26\)](https://doi.org/10.21782/kz1560-7496-2018-1(20-26))
11. Zielke S. A., Bertram A. K., Patey G. N. *J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 120, pp. 1726–1734. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09052>
12. Roman L. T., Merzliakov V. P., Малеева А. Н. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 24–31. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-3\(24-31\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-3(24-31))
13. Voronin A. D. *Osnovy fiziki pochv: Ucheb. Posobie* [Fundamentals of Soil Physics.] Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta Publ., 1986, 244 p. (in Russ.)
14. Shein E. V. *Kurs fiziki pochv*. Uchebnik [Soil Physics Course]. Moscow, Izd-vo MGU Publ., 2005. 432 p. (in Russ.)
15. Torrance J. K., Elliot T., Martin R. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2008, vol. 53 (1), pp. 75–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.04.010>
16. Shi Jie Chen, Shu Ping Zhao, Wei Ma, et al. *Sci. Cold and Arid Regions*, 2014, vol. I, iss. 2, pp. 107–115.
17. Romanenko K. A., Abrosimov K. N., Kurchatova A. N., Rogov V. V. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2017, vol. 21, no. 4, pp. 75–81. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-4\(75-81\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-4(75-81))
18. Istomin V. A., Chuvilin E. M., Buxanov B. A. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2017, vol. 21, no. 6, pp. 134–139. DOI: [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-6\(134-139\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-6(134-139))
19. Istomin V. A., Chuvilin E. M., Bukhanov B. A., Uchida T. A. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2017, no. 137, pp. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.02.005>
20. Tyagunin A. V., Kuposov G. D. *Mechanical Mixture of Granulated Ice With Sand. Thermal and Electrophysical Properties. Monograph*. LAP LAMBERT Academic publishing GmbH & Co. KG, 2012. 188 p. (in Russ.)
21. Egochina V. I., Tyagunin A. V., Byligina A. V. *Fizicheskij vestnik instituta estestvennykh nauk i tekhnologij SAFU*. Sb. nauchn. tr., 2015, vol. 14, pp. 14–19. (in Russ.)
22. Deryagin B. V., Churaev N. V., Muller V. M. *Poverhnostnye sily* [Surface forces]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 398 p. (in Russ.)

*Егочина Вероника Игоревна* – аспирант Высшей школы естественных наук и технологий, Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия; e-mail: [egochina.vi@mail.ru](mailto:egochina.vi@mail.ru)

*Тягунин Анатолий Вячеславович* – к. ф.-м. н., доцент Высшей школы естественных наук и технологий, Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия; e-mail: [alastor15@yandex.ru](mailto:alastor15@yandex.ru)

*Копосов Геннадий Дмитриевич* – к. ф.-м. н., доцент Высшей школы естественных наук и технологий, Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия; e-mail: [g.koposov@narfu.ru](mailto:g.koposov@narfu.ru)

*Veronika I. Egochina* – Postgraduate Student of the Graduate School of Science and Technology, Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia; e-mail: [egochina.vi@mail.ru](mailto:egochina.vi@mail.ru)

*Anatoly V. Tyagunin* – Cand. Sci. (Phys.), Assistant Professor of the Graduate School of Science and Technology, Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia; e-mail: [alastor15@yandex.ru](mailto:alastor15@yandex.ru)

*Gennady D. Kuposov* – Cand. Sci. (Phys.), Assistant Professor of the Graduate School of Science and Technology, Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia; e-mail: [g.koposov@narfu.ru](mailto:g.koposov@narfu.ru)

## ANALYSIS OF STATISTICAL CHARACTERISTICS OF QUASI-BREATHER IN MONOATOMIC FCC METALS Au, Cu, Ni, Pd AND Pt

© 2018 A. M. Eremin<sup>1</sup>, P. V. Zakharov<sup>1</sup>, M. D. Starostenkov<sup>2</sup>, A. S. Vdovin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, 53, Korolenko str., 659333 Altai region, Biysk, Russia

<sup>2</sup>Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenina av., 656038 Altai region, Barnaul, Russia

e-mail: eam77@yandex.ru

Received 08.08.2018

**Abstract.** The molecular dynamics method is used to calculate and analyze the statistical characteristics of a quasi-breather with a hard type of nonlinearity in monoatomic FCC metals, for example, Cu, Au, Pt, Ni and Pd. Within the framework of this model, the following statistical characteristics and dependencies were calculated for quasi-breathers: a grouped statistical series of absolute and relative frequencies, a polygon of absolute and relative frequencies, a histogram of relative frequencies, an empirical distribution function, an estimate of the mathematical expectation and variance of the original sample. The densities of phonon states are calculated for all crystals. Statistics allow you to understand the causes of the destruction of breathers and more fully describe the process of their dissipation of energy.

**Keywords:** crystal, quasi-breather, discrete breather, nonlinear dynamics, soliton, molecular dynamics.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/628>

### INTRODUCTION

One of the most interesting and important objects of nonlinear physics for practical application are soliton-type waves (solitary waves) [1–2]. Despite the fact that solitons are known to science for more than 180 years, they have been little studied in many fields of knowledge. So, recently interest to discrete nonlinear systems in which the existence of dynamic solitons is possible increases. An example of a dynamic soliton can serve as discrete breathers (DB) – localized in space and periodic in time high-amplitude excitations in nonlinear discrete structures with translational symmetry [3].

It is assumed that the DBs participate in various solid-state processes. In particular, DB can increase the catalytic properties of nanoparticles with a disordered structure, lead to radiation-stimulated growth of pores in metals, contribute to diffusion, transport electric charge, lead to annealing of defects, reduce the energy barrier of chemical reactions in crystalline solids, etc. [4–5].

Discrete breathers can be divided into two types according to the nature of their frequency dependence on the amplitude [6]. In discrete breathers of a soft type, the frequency decreases with increasing amplitude (such discrete breathers can exist only in crystals having a gap in the phonon spectrum: their frequency

lies in the slit of the phonon spectrum and therefore they are called slotted), and in discrete hard type breather the opposite occurs (they can have frequencies, both in the gap and above the phonon spectrum). Discrete breathers with a soft type of nonlinearity can be excited in biatomic crystals, for example, in NaCl [6], Pt<sub>3</sub>Al [7–14], as well as in graphene and graphite [15]. Breather with a hard type of nonlinearity exist in pure metals with FCC-, BCC-, and HCP-structures. For pure metals or ordered alloys with a small difference in mass, the conditions for excitation of a DB with a hard type of nonlinearity are more specific than when exciting slit DBs with a soft type of nonlinearity.

It is necessary to make a terminological reservation. In mathematical physics, DB means strictly periodic, non-local oscillations localized in space, continuous in time, at one frequency, but in real systems where the presence of all possible perturbations is inevitable, one should consider quasi-breathers having a non-strict periodicity of oscillations with frequencies in a certain range and finite life time [16]. Unlike idealized DB, quasi-breathers have an infinite, but rather long, lifetime. Quasi-breathers arise in the presence of small deviations from accurate breather solutions in the multidimensional space of all possible initial conditions in the solution of

the Cauchy problem for nonlinear differential equations, since in this case there is no complete suppression of the contributions from oscillations of peripheral particles with their own frequencies. Thus, weakening of the leading vibration of the breather core (in our calculations, the core of a symmetric breather forms one particle, and in the case of an antisymmetric breather, two of its central particles) leads to the presence of additional vibration frequencies in the breather solution. These small contributions can be found in the vibrations of all quasi-breather particles, in particular, central ones. If the frequencies of oscillations of all quasi-breather particles computed at a certain time interval near  $t = t_k$  are determined sufficiently accurately, then they will not be strictly identical. Further, the terms breather, discrete breather and quasi-breather will be used as synonyms.

The monoatomic FCC metals Cu, Au, Pt, Ni and Pd are considered in this paper. The main goal of the paper is to calculate and analyze the statistical characteristics of quasi-breathers with a hard type of nonlinearity in the specified materials. The data obtained will make it possible to characterize the evolution of a quasi-breather over time.

### COMPUTER MODEL AND DESCRIPTION OF THE EXPERIMENT

The models we are considering are bulk crystals containing  $10^5$  to  $3 \cdot 10^5$  particles interacting via a potential obtained by the immersed atom method (EAM potential). The simulation was carried out using the LAMMPS package [17].

In computational chemistry, the immersed atom model is used to approximate the interaction energy between two atoms, taking into account the presence of neighboring atoms. The choice of the potential and the validity of its use for a specific task is an important stage in the modeling.

The total energy  $E$  of the crystal can be expressed as  $E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i)$ , where  $\varphi_{ij}$  represents the pair interaction energy of atoms  $i$  and  $j$ , located at a distance  $r_{ij}$  from each other, and  $F_i$  is the embedding energy associated with placing the atom  $i$  in a location with electron density  $\rho_i$ . The electron density takes into account the position of the surrounding atoms and can be calculated from the formula  $\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij})$ , where  $f_j(r_{ij})$  is the electron density at the site of the atom  $i$  located at a distance  $r_{ij}$  from the atom  $j$ .

The EAM potential of a pure element is determined by three functions: the pair energy  $\varphi$ , the electron density  $\rho$ , and the embedding energy  $F$ . For the alloy, the EAM

potential contains not only the three functions  $\varphi$ ,  $\rho$ , and  $F$  for each of the constituent elements, but also the pair energies  $\varphi_{ab}$  between the different elements  $a$  and  $b$  ( $a \neq b$ ). As a result, the functions  $\varphi$ ,  $\rho$ , and  $F$  calculated for pure metals can not be directly applied to the alloy or multilayer systems. Nevertheless, the procedure for generalizing EAM potentials and their trimming distance by normalizing EAM potentials and introducing an alloy model was proposed by the author of [18]. This procedure enables the construction of EAM potentials of alloys from EAM-potentials for individual elements. Such potentials of alloys were used in molecular modeling and gave good results in experiments [18]; we used this potential for the CuAu crystal [19].

The main factor determining the lifetime of the DB in real crystals is the remoteness of its frequency from the frequencies of the phonon spectrum, and therefore dispersion curves and phonon-state densities for the crystals under study were calculated (see Fig. 1). The calculations used the software package LAMMPS, which includes the procedures necessary for these purposes, based on the Fourier transform of the autocorrelation functions of atomic displacements versus time.

Next, the statistical characteristics of DB in monoatomic crystals Cu, Au, Pt, Ni and Pd will be calculated and analyzed.

### RESULTS AND DISCUSSIONS

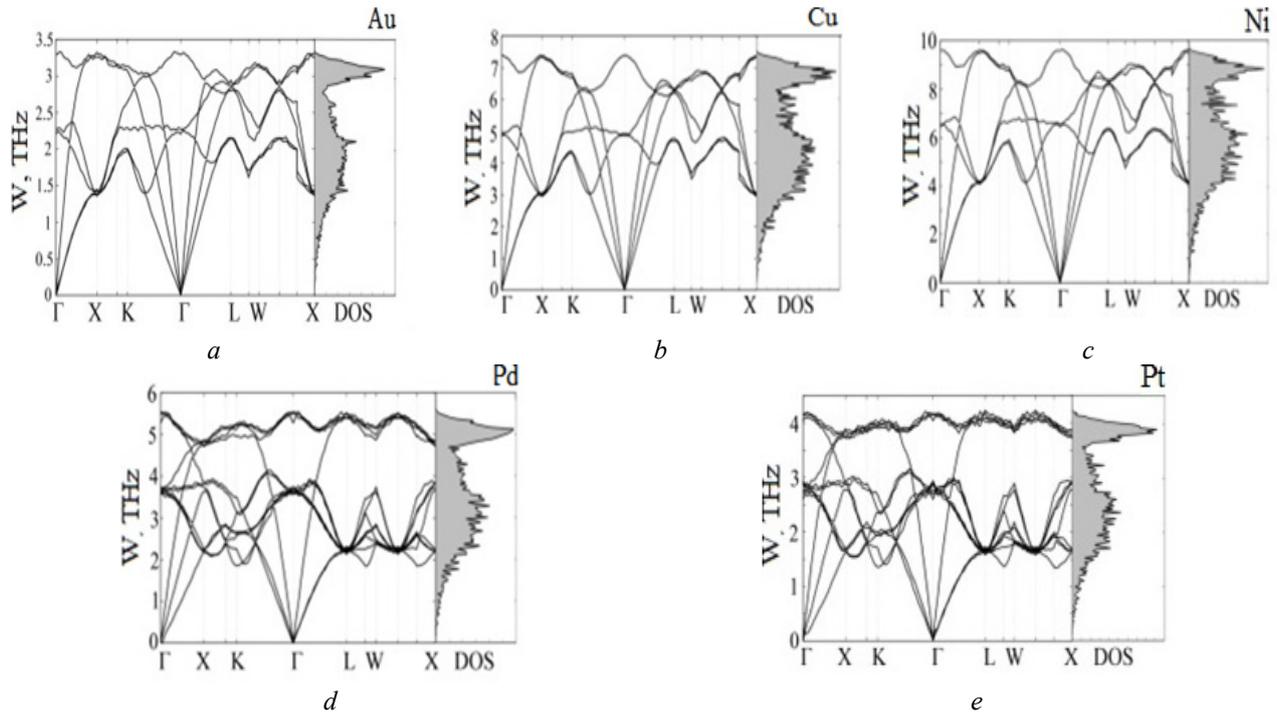
The main statistical characteristics of the quasi-breather are the standard deviation  $\eta(t_k)$  (Fig. 2) and the mean value of the frequency  $\bar{\omega}$  of atomic vibrations, where  $t_k$  is the quasi-breather lifetime [20–21]:

$$\eta(t_k) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\omega_i(t_k) - \bar{\omega}(t_k))^2}{N(N-1)}}. \quad (1)$$

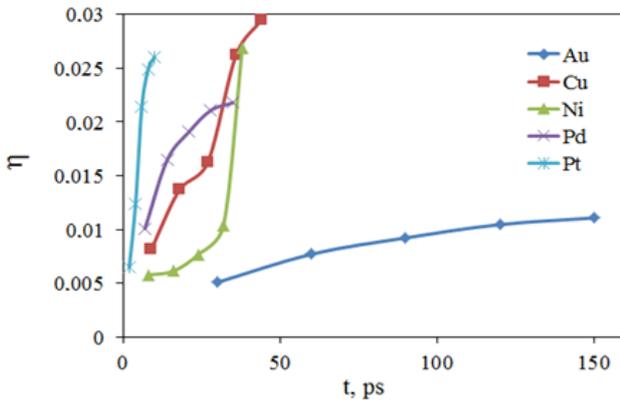
$$\bar{\omega}(t_k) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \omega_i(t_k), \quad (2)$$

The lifetime of these quasi-breathers was divided into five equal parts. Thus, five points were obtained for analyzing the statistical characteristics of breathers (see Fig. 2). That is, there was a sample of five elements – frequencies of quasi-breathers, see Table 1.

Next, we constructed the statistical series of absolute frequencies for this sample, i.e. the sequence of pairs of numbers  $(\omega_1^*, n_1^*)$ ,  $(\omega_2^*, n_2^*)$ , ...,  $(\omega_m^*, n_m^*)$ , where  $\omega_k^*$  is the center of the  $k$ -interval of the grouping and  $n_k^*$  is the number of sampling elements in  $k$ -interval. The numbers  $n_k^*$  ( $k = 1, \dots, m$ ) are called absolute frequencies. We find the minimum and maximum sample elements, they correspond to



**Fig. 1.** Dispersion curves and densities of phonon states for metals: *a* - Au, *b* - Cu, *c* - Ni, *d* - Pd, *e* - Pt



**Fig. 2.** Dependence of the root-mean-square deviation of vibration frequencies of quasi-breather atoms on their lifetime for Cu, Au, Pt, Ni, and Pd

**Table 1.** Frequency sampling of a quasi-breather

Model	$\omega_{12}$ , THz	$\omega_{22}$ , THz	$\omega_{32}$ , THz	$\omega_{42}$ , THz	$\omega_{52}$ , THz
Cu	8.18301	7.87534	7.72063	7.42053	7.33631
Au	3.56532	3.51414	3.48136	3.42447	3.37433
Pt	4.47930	4.37063	4.22345	4.12226	4.04060
Ni	10.52174	10.33132	10.16977	9.99958	9.85306
Pd	5.85093	5.69786	5.61925	5.49998	5.40357

the extreme values for each model in Table 1. Find the length of the grouping interval by the formula:

$$h = (\omega_{\max} - \omega_{\min}) / m. \quad (3)$$

We find the right boundaries of the grouping intervals:

$$\omega_k = \omega_{\min} + k h \quad (\kappa = 1, \dots, 5). \quad (4)$$

We find the centers  $\omega_k^*$  intervals of the grouping by the formula:

$$\omega_k^* = \omega_k - h / 2 \quad (\kappa = 1, \dots, 5). \quad (5)$$

For each grouping interval  $(\omega_{k-1}, \omega_k)$  we find the number  $n_k^*$  of sample elements that fall in this interval. It is important that each sample element is assigned to one and only to one interval, and if the value of the element falls on the interval boundary, then we will refer it to the interval with the lowest number. The minimum element is always referred to the first interval, the maximum to the last. The results are shown in Table 2.

We build a grouped statistical series of relative frequencies, which is a sequence of pairs of numbers  $(\omega_1^*, n_1^*/n), (\omega_2^*, n_2^*/n), \dots, (\omega_m^*, n_m^*/n)$ , where  $n_k^*/n$  are the relative frequencies and  $n$  is the sample size (see Table 3).

Based on Table 3, we construct the relative frequency polygons for each of the crystal models (see Fig. 3).

To complete the statistical picture of the characteristics of quasi-breathers, we estimate the mathematical expectation and variance, and also construct empirical distribution functions.

Estimate of the mathematical expectation (sample mean) of a grouped sample is calculated using the formula:

**Table 2.** Supporting table of statistical data

Model	Number of interval $k$	Center of interval $\omega_k^*$ , THz	Limits of interval, THz
Cu	1	7.42098	7.33631...7.50565
	2	7.59032	7.50565...7.67499
	3	7.75966	7.67499...7.84433
	4	7.92900	7.84433...8.01367
	5	8.09834	8.01367...8.18301
Au	1	3.39343	3.37433...3.41253
	2	3.43162	3.41253...3.45072
	3	3.46982	3.45072...3.48892
	4	3.50802	3.48892...3.52712
	5	3.54622	3.52712...3.56532
Pt	1	4.08447	4.04060...4.12834
	2	4.17221	4.12834...4.21608
	3	4.25996	4.21608...4.30383
	4	4.34770	4.30383...4.39157
	5	4.43544	4.39157...4.47931
Ni	1	9.91993	9.85306...9.98680
	2	10.05366	9.98680... 10.12053
	3	10.18740	10.12053...10.25427
	4	10.32114	10.25427...10.38800
	5	10.45487	10.38800...10.52174
Pd	1	5.44831	5.40357...5.49305
	2	5.53778	5.49305...5.58252
	3	5.62725	5.58252...5.67199
	4	5.71673	5.67199...5.76146
	5	5.80620	5.76146...5.85093

**Table 3.** Grouped statistical series of relative frequencies

Cu	$\omega_k^*$ , THz	7.42098	7.59032	7.75966	7.92900	8.09834
	$n_k^*/n$	0.40000	0.00000	0.20000	0.20000	0.20000
Au	$\omega_k^*$ , THz	3.39343	3.43162	3.46982	3.50802	3.54622
	$n_k^*/n$	0.20000	0.20000	0.20000	0.20000	0.20000
Pt	$\omega_k^*$ , THz	<b>4.08447</b>	<b>4.17221</b>	<b>4.25996</b>	<b>4.34770</b>	<b>4.43544</b>
	$n_k^*/n$	<b>0.40000</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.40000</b>	<b>0.20000</b>
Ni	$\omega_k^*$ , THz	9.91993	10.05366	10.18740	10.32114	10.45487
	$n_k^*/n$	<b>0.40000</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.20000</b>	<b>0.20000</b>	<b>0.20000</b>
Pd	$\omega_k^*$ , THz	<b>5.44831</b>	<b>5.53778</b>	<b>5.62725</b>	<b>5.71673</b>	<b>5.80620</b>
	$n_k^*/n$	<b>0.20000</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.40000</b>	<b>0.20000</b>	<b>0.20000</b>

$$M^* = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \omega_k^* \tag{6}$$

The estimation of variance, not grouped sample, is carried out according to the formula:

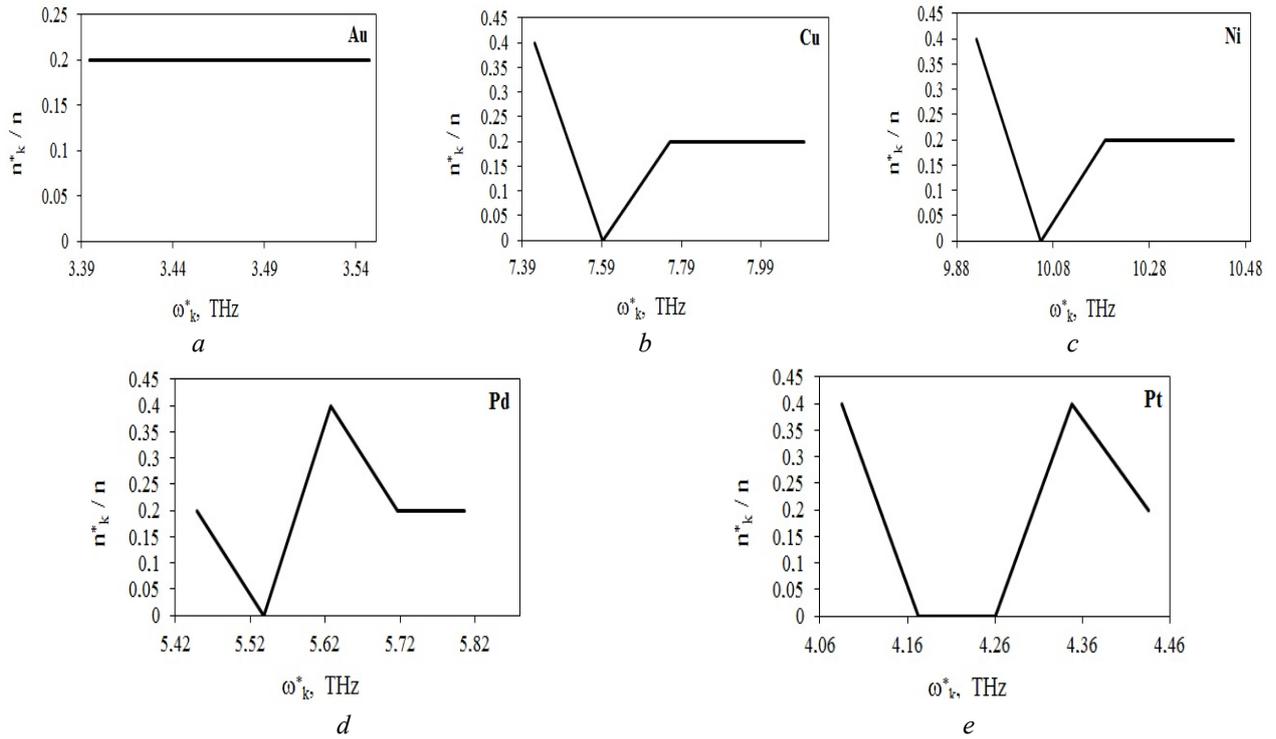
$$D^* = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (\omega_k^* - M^*)^2 \tag{7}$$

For the models we are considering, we have obtained the values given in Table 4.

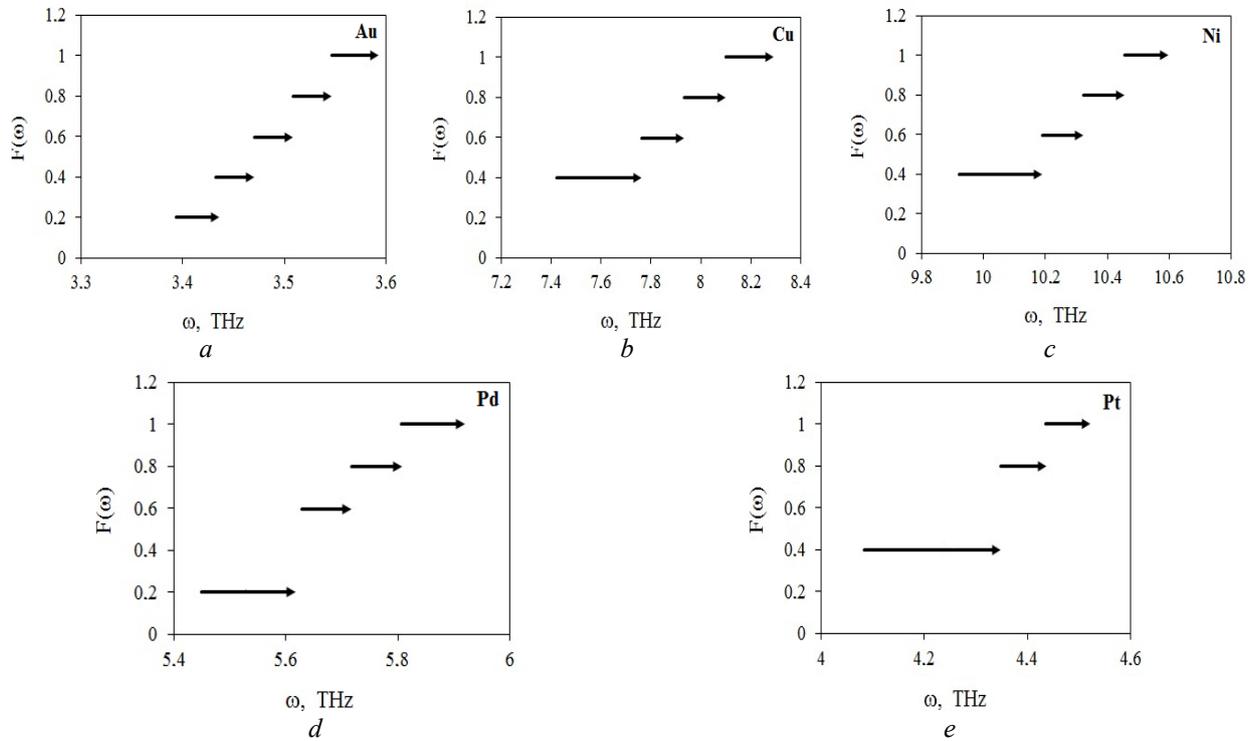
For clarity, we construct empirical distribution functions  $F(u)$  (see Fig. 4).

**Table 4.** Mathematical expectation and variance for model crystals

Model	$M^*$	$D^*$
Cu	7.707168	0.118647
Au	3.471924	0.005593
Pt	4.269478	0.033139
Ni	10.155099	0.080553
Pd	5.634324	0.026402



**Fig. 3.** Polygons of relative frequencies of discrete breathers: *a* - Au, *b* - Cu, *c* - Ni, *d* - Pd, *e* - Pt



**Fig. 4.** Empirical distribution functions: *a* - Au, *b* - Cu, *c* - Ni, *d* - Pd, *e* - Pt

The obtained statistical data show the process of energy dissipation by breathers on the whole interval of their lifetime. The destruction of quasi-breathers occurs at a time when the root-mean-square deviation exceeds the difference between the average frequency of the breather and the nearest boundary of the phonon spectrum of the crystal. In this case, this process may not be uniform, which is primarily due to the properties of the crystals, as well as the method of exciting the breathers.

### CONCLUSION

In the work of molecular dynamics using the statistical approach, quasi-breathers in monoatomic FCC crystals Cu, Au, Pt, Ni, and Pd are considered. Dispersion curves and densities of phonon states are calculated for all crystals. All the basic statistical characteristics of quasi-breather frequencies are calculated: the standard deviation of the frequencies of the atoms, the mean frequencies of the quasi-breather, the polygons of the relative frequencies, the mathematical expectation, the variance, and the empirical distribution functions. It is established that the root-mean-square deviation of vibration frequencies of quasi-breather atoms, that is, the degree of their quasi-breathing, increases with time (see Fig. 2), and the average frequency of their oscillations decreases, approaching the upper boundary of the phonon spectrum (see Table 1). Quasi-breathers are destroyed when the root-mean-square deviation of the vibration frequencies exceeds the difference between the average frequency of the breather and the nearest boundary of the phonon spectrum of the crystal. The obtained statistical data allow describing the process of degradation of DB with the passage of time. It is important that the described approaches make it possible to establish that quasi-breathers having a shorter lifetime dissipate energy at the initial stages of existence, which is caused both by the method of exciting the breathers and by the properties of model crystals.

### ACKNOWLEDGMENTS

For AME, PVZ, the study was carried out with the financial support of the Russian Federal Property Fund and the Altai Territory within the framework of the scientific project No. 18-42-220002; The MDS is grateful to the Ministry of Education and Science of the basic part of the state task, project No. 3.4820.2017/BC.

### REFERENCES

1. Flach S., Gorbach A. *Physics Reports*, 2008, vol. 467, pp. 1–116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2008.05.002>
2. Sato M., Sievers A. J. *Nature*, 2004, vol. 432, pp. 486. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03038>
3. Fleischer J. W., Carmon T., Segev M., Efremidis N. K., Christodoulides D. N. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 90, no. 2, pp. 023902. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.023902>
4. Velarde M. G., Chetverikov A. P., Ebeling W., Dmitriev S. V., Lakhno V. D. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2015, vol. 64, no. 3, pp. 396–404. DOI: <https://doi.org/10.3176/proc.2015.3S.10>
5. Dolgov A. S. *Physics of the Solid State*, 1986, vol. 28, no. 6, pp. 1641–1644.
6. Dmitriev S. V., Khadeeva L. Z. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 7, pp. 1425–1430. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783411070079>
7. Medvedev N. N., Starostenkov M. D., Potekaev A. I., Zakharov P. V., Markidonov A. V., Eremin A. M. *Russian Physics Journal*, 2014, vol. 57, no. 3, pp. 387–395. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0251-5>
8. Zaharov P. V., Starostenkov M. D., Eremin A. M., Markidonov A. V. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* [Basic Problems of Material Science], 2014, vol. 11, no. 2, pp. 260–264.
9. Zaharov P. V., Starostenkov M. D., Medvedev N. N., Eremin A. M., Markidonov A. V. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* [Basic Problems of Material Science], 2014, vol. 11, no. 3, pp. 388–393.
10. Zakharov P. V., Starostenkov M. D., Dmitriev S. V., Medvedev N. N., Eremin A. M. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2015, vol. 121, no. 2, pp. 217–221. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776115080154>
11. Starostenkov M. D., Potekaev A. I., Dmitriev S. V., Zakharov P. V., Eremin A. M., Kulagina V. V. *Russian Physics Journal*, 2016, vol. 58, no. 9, pp. 1353–1357. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11182-016-0654-6>
12. Zaharov P. V., Eremin A. M., Starostenkov M. D., Markidonov A. V. *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie* [Computer Studies and Modeling], 2015, vol. 7, no. 5, pp. 1089–1096.
13. Zakharov P. V., Dmitriev S. V., Starostenkov M. D., Eremin A. M., Korznikova E. A. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2017, vol. 125, no. 5, pp. 913–919. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776117100181>
14. Zakharov P. V., Starostenkov M. D., Eremin A. M., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 223–228. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783417020342>
15. Baimova Yu. A., Yamilova A. B., Lobzenko I. P., Dmitriev S. V., Chechin G. M. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* [Basic Problems of Material Science], 2014, vol. 11, no. 4/2, pp. 599–604.

16. Chechin G. M., Dzhelauhova G. S., and Mehonshina E. A. *Physical Review E*, 2006, vol. 74, pp. 36608. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.036608>

17. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov/> (Date of circulation: June 14, 2018).

18. Zhou X. W., Johnson R. A., and Wadley H. N. G. *Physical Review B*, 2004, vol. 69, pp. 144113. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113>

19. Zakharov P. V., Starostenkov M. D., Dmitriev S. V., Eremin A. M., Cherednichenko A. I. *Letters on Materials*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 294–299. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-294-299>

20. Eremin A. M., Zaharov P. V., Starostenkov M. D. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 4, pp. 565–573.

21. Zakharov P. V., Eremin A. M., Starostenkov M. D., Lucenko I. S. *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 743, pp. 86–90. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.743.86>

УДК 538.913

## АНАЛИЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КВАЗИ-БРИЗЕРОВ В МОНОАТОМНЫХ ГЦК МЕТАЛЛАХ Au, Cu, Ni, Pd И Pt

© 2018 А. М. Ерёмин<sup>1</sup>, П. В. Захаров<sup>1</sup>, М. Д. Старостенков<sup>2</sup>, А. С. Вдовин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина, ул. Короленко, 53, 659333 Алтайский край, Бийск, Россия

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038 Алтайский край, Барнаул, Россия  
e-mail: eam77@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.08.2018

**Аннотация.** Методом молекулярной динамики проводится расчёт и анализ статистических характеристик квази-бризера с жёстким типом нелинейности в моноатомных ГЦК металлах, на примере Cu, Au, Pt, Ni и Pd. В рамках данной модели для квази-бризеров были рассчитаны следующие статистические характеристики и зависимости: группированный статистический ряд абсолютных и относительных частот, полигон абсолютных и относительных частот, гистограмма относительных частот, эмпирическая функция распределения, оценка математического ожидания и дисперсии исходной выборки. Для всех кристаллов рассчитаны плотности фоновых состояний. Статистические данные позволяют проникнуть в причины разрушения бризеров и более полно описать процесс рассеяния ими энергии.

**Ключевые слова:** кристалл, квази-бризер, дискретный бризер, нелинейная динамика, солитон, молекулярная динамика.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/628>

Для АМЕ, ПВЗ исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Алтайского края в рамках научного проекта № 18-42-220002 p\_a;

МДС выражает благодарность Министерству образования и науки, базовой части государственного задания, проект № 3.4820.2017/БЧ.

---

Ерёмин Александр Михайлович – к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры математики, физики, информатики, Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В. М. Шукшина, Бийск, Россия; тел.: +7 (3854) 337438, e-mail: eam77@yandex.ru

Alexander M. Eremin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, Biysk, Russia; tel.: +7 (3854) 337438, e-mail: eam77@yandex.ru

*Захаров Павел Васильевич* – к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры математики, физики, информатики, Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В. М. Шукшина, Бийск, Россия; тел.: +7 (3854) 337438, e-mail: zakharovpvl@rambler.ru

*Старостенков Михаил Дмитриевич* – д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики, Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, Барнаул, Россия, тел.: +7 (3852) 290852, e-mail: genphys@mail.ru

*Вдовин Алексей Сергеевич* – старший преподаватель кафедры математики, физики, информатики, Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В. М. Шукшина, Бийск, Россия; тел.: +7 (3854) 337438, e-mail: ronin\_78@mail.ru

*Pavel V. Zakharov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, Biysk, Russia; tel.: +7 (3854) 337438, e-mail: zakharovpvl@rambler.ru

*Mikhail D. Starostenkov* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Physics, Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia; tel.: +7 (3852) 290852, e-mail: genphys@mail.ru

*Alexey S. Vdovin* – Senior Lecturer, Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, Biysk, Russia; tel.: +7 (3854) 337438, e-mail: ronin\_78@mail.ru

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{FeGaInSe}_4$

© 2018 Ф. М. Мамедов<sup>1</sup>, С. З. Имамалиева<sup>1</sup>, И. Р. Амирасланов<sup>2</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт Физики, НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, AZ-1143 Баку, Азербайджан  
e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2018

**Аннотация.** Методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены фазовые равновесия в системе  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$ . Установлено, что она квазибинарна и характеризуется образованием широких областей твердых растворов со стороны исходных соединений  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  ( $\alpha$ -фаза) и  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  ( $\beta$ -фаза).  $\beta$ -фаза состава  $\text{FeGaInSe}_4$  плавится конгруэнтно при 1222 К и кристаллизуется в тригональной сингонии (Пр. гр.  $R3m$ ) с параметрами решетки:  $a = 0.39290(1)$  нм,  $c = 3.8542(6)$  нм. С использованием порошковых дифракционных данных методом Ритвельда определена заселенность кристаллографических позиций в  $\text{FeGaInSe}_4$  и показано, что она качественно отличается от таковой для  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ .

**Ключевые слова:** система  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$ , фазовая диаграмма, твердые растворы, кристаллическая структура  $\text{FeGaInSe}_4$ , метод Ритвельда.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена [1] и топологических изоляторов [2, 3] в начале нынешнего столетия привело к резкому повышению интереса к слоистым халькогенидным фазам. Многочисленные исследования показали, что соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  со структурой тетрадимита и их тройные аналоги:  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$  и др. ( $\text{A}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb}, \text{Bi}$ ) являются топологическими изоляторами и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [4–8]. Среди сложных халькогенидов со слоистой структурой важное место занимают соединения, содержащие переходные элементы, в частности тройные соединения типа  $\text{MB}_2\text{X}_4$  ( $\text{M} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{B} - \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [9, 10]. Соединениям этого класса присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма и они весьма перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и др. функциональных устройств управляемых магнитным полем [9–14]. Исследования последних лет показали, что варьиро-

ванием состава вышеуказанных соединений путем получения твердых растворов различного типа замещения можно существенно улучшить и расширить диапазон их функциональных характеристик [15–19]. Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа  $\text{MB}_2\text{X}_4$ .

Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных халькогенидных соединений и фаз переменного состава связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [4, 20]. Подобные комплексы данных получены нами для ряда сложных халькогенидных систем [21–24].

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{--FeIn}_2\text{Se}_4$ .

$\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  плавится с открытым максимумом при 1318 К [25] (по данным [26] при 1283 К). Согласно же авторам [27] это соединение плавится с разложением по перитектической реакции при 1243 К. Соединение  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  плавится конгруэнтно при 1163 К [28], 1253 К [29] или 1195 К [12].

Соединение  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  имеет кубическую структуру (Пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0.5498(5)$  нм [26] или  $a = 0.5501$  нм [27]), а  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  кристаллизуется в тригональной структуре (Пр. гр.  $R3m$ ,  $a = 0.4016$ ,  $c = 3.8975$  нм [30] или  $a = 0.4007$ ,  $c = 3.901$  нм [12]).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований вначале сплавлением элементарных компонентов (железо – 99.995 %, индий – 99.999 %, галлий – 99.999 % и селен – 99.99 %) фирмы Alfa Aesar в стехиометрических соотношениях в откачанных до  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах были синтезированы соединения  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ . Синтез проводили двухзонным методом в наклонной печи. Нижнюю «горячую» зону нагревали до 1300 К ( $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ ) или 1200 К ( $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ), верхнюю «холодную» – до 900 К, что несколько ниже температуры кипения селена (958 К) [31]. После исчезновения следов селена в «холодной» зоне ампулу полностью погружали в «горячую» зону, температуру понижали до 1000 К, выдерживали в течение 3 ч и охлаждали в режиме выключенной печи.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , определенные методом ДТА, были равны  $1285 \pm 3$  и  $1195 \pm 3$  К соответственно, что совпадает с данными работ [12, 26] и значительно отличается от [25, 27–29].

Расшифровкой порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

$\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ : кубическая, Пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0.55006(4)$  нм

$\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ : тригональная, Пр. гр.  $R3m$ ,  $a = 0.40173(2)$ ,  $c = 3.8972(12)$  нм,

которые хорошо согласуются с результатами работ [27, 30].

Сплавы исследуемой системы каждый массой 1 г готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 1000 К в течение  $\sim 600$  ч и закалкой вбрасыванием ампул в холодную воду.

ДТА проводили на установке NETZSCH 404 F1 Pegasus system (хромель-алюмелевые термопары). Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Точность измерения температуры находилась в пределах  $\pm 2$  К.

Рентгенофазовые и структурные исследования проводились на основе порошковых дифракционных данных, полученных на дифрактометре «D2 Phaser». Определение и уточнение структуры проводились методом Ритвельда с использованием программы TOPAS-4.2 фирмы Bruker.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ДТА (табл. 1) и РФА отожженных сплавов позволили установить характер фазовых равновесий в системе  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ . Установлено, что она квазибинарна, характеризуется наличием дистектического (D) и эвтектического (e) равновесий и образованием широких областей твердых растворов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) со стороны обоих исходных соединений (рис. 1a). Обращает на себя внимание конгруэнтное плавление  $\beta$ -фазы состава  $\text{FeGaInSe}_4$  при 1222 К. Эвтектика имеет состав 37 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  и кристаллизуется при 1215 К. При температуре эвтектики предельная концентрация  $\alpha$ -фазы составляет 27 мол. %, а  $\beta$ -фазы – 43 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ .

**Таблица 1.** Результаты ДТА сплавов системы  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$

[Table 1. Results of DTA for the alloys of the  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$  system]

Состав, мол. % $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ [Composition, mol % $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ]	Термические эффекты, К [Thermal effects, K]
0 ( $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ )	1285
10	1270
20	1237–1250
30	1215; 1230
35	1215
40	1215
45	1218
50	1222
60	1220
70	1210–1216
80	1200–1210
90	1200
100	1195

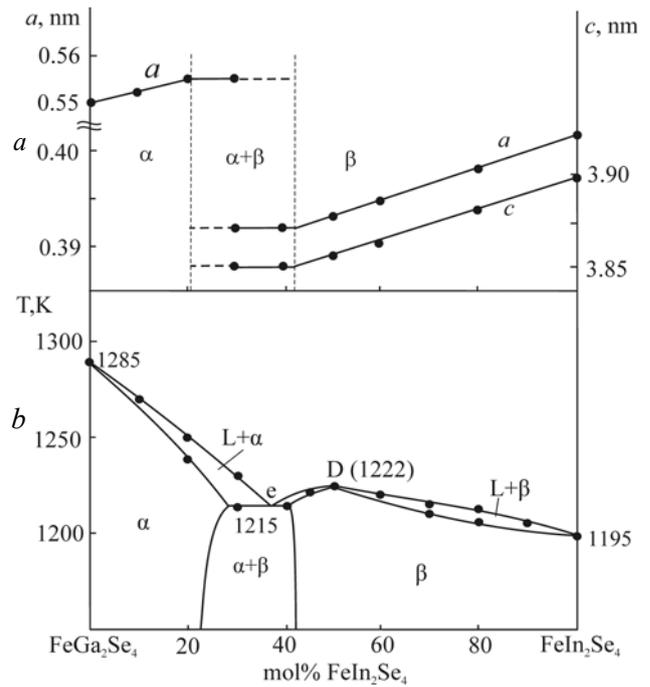
Результаты РФА подтвердили образование широких областей твердых растворов в исследуемой системе. Из рис. 2 видно, что порошковые дифрактограммы сплавов, содержащих  $>40$  мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  идентичны дифрактограмме чистого  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , а сплава состава 20 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  – дифрактограмме  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ . Линии отражения промежу-

точных сплавов характеризуются некоторым смещением с изменением состава. Дифрактограммы сплавов составов 30 и 40 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  состоят из совокупности линий отражения  $\alpha$ -и  $\beta$ -фаз. Для первого сплава это отчетливо видно из рис. 2. На дифрактограмме же второго сплава мы наблюдали следы двух наиболее сильных линий отражения  $\alpha$ -фазы, которые практически перекрываются более интенсивными рефлексами  $\beta$ -фазы.

Фазовые составы сплавов, типы и параметры кристаллической решетки фаз системы  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  приведены в табл. 2. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки (рис. 1b)  $\alpha$ -и  $\beta$ -фаз практически линейны, что позволило уточнить области их гомогенности при комнатной температуре: 0–20 и 42–100 мол. %  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  соответственно.

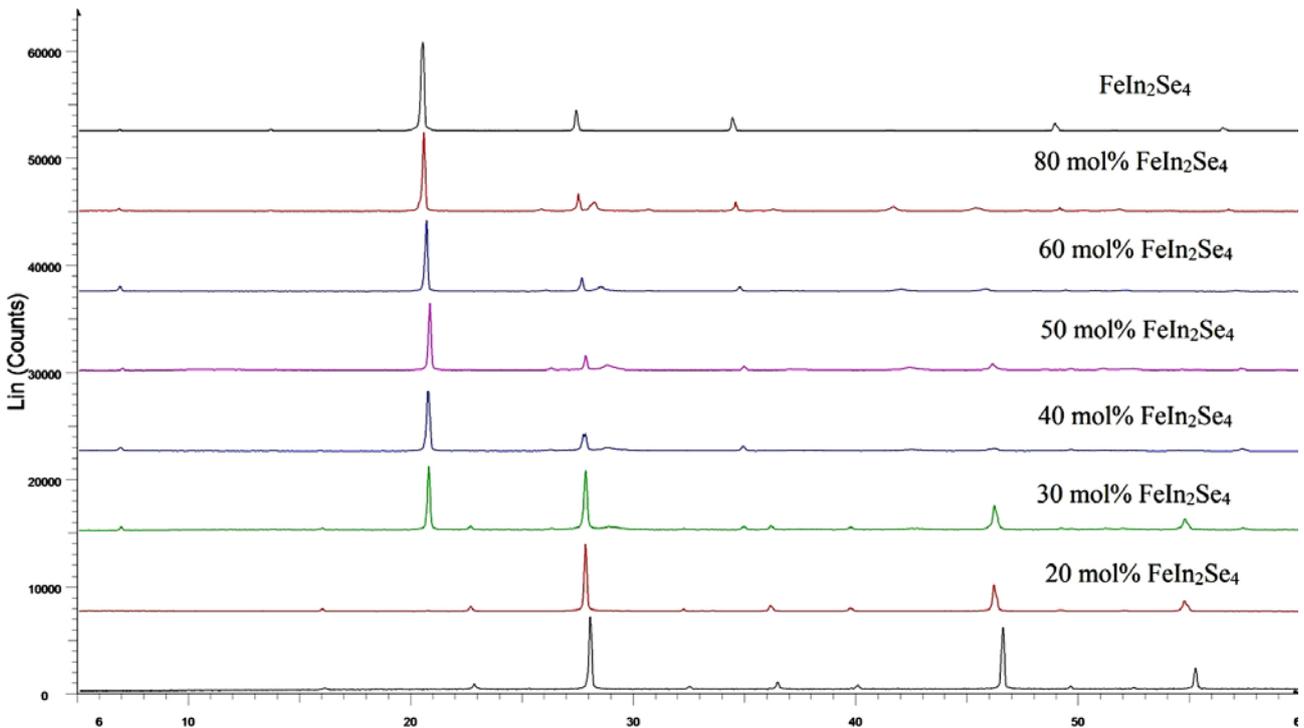
Учитывая особое положение  $\beta$ -фазы состава  $\text{FeGaInSe}_4$  на фазовой диаграмме, на основе порошковой дифрактограммы методом Ритвельда уточнена ее кристаллическая структура. На рис. 3 представлены экспериментальная и расчетная дифракционные картины, а также разности их интенсивностей.

Уточненные параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2, а атомные позиционные параметры – в табл. 3.

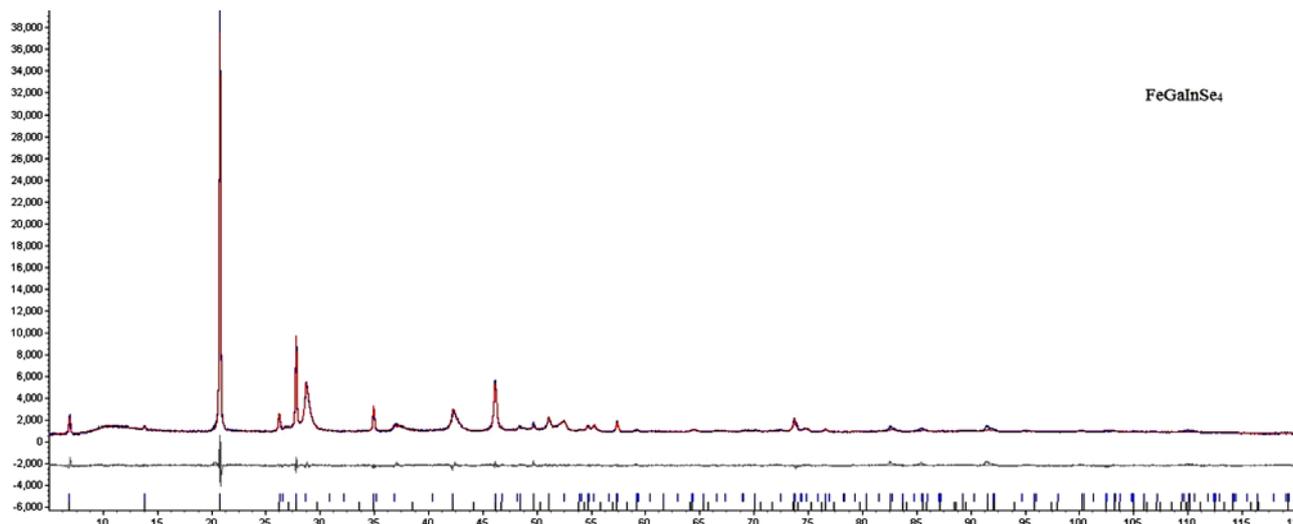


**Рис. 1.** Фазовая диаграмма (a) системы  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  и концентрационные зависимости параметров решетки (b)

[Fig. 1. The phase diagram (a) of the  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  system and the concentration dependences of the lattice parameters (b)]



**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$   
[Fig. 2. Powder diffractograms of some alloys of the  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4$ - $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  system]



**Рис. 3.** Экспериментальная и расчетная дифракционные картины FeGaInSe<sub>4</sub>, а также разности их интенсивностей (линия ниже дифрактограммы)

**[Fig. 3.** Observed and calculated powder diffraction pattern and difference plot for FeGaInSe<sub>4</sub> (line below the diffraction spectrum)]

**Таблица 2.** Фазовые составы и кристаллографические параметры фаз в системе FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

**[Table 2.** Phase compositions and crystallographic parameters of the phases in the FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> system]

Состав, мол. % FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> [Composition, mol % FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ]	Фазовый состав [Phase compositions]	Тип и параметры кристаллической решетки, нм [Type and parameters of the crystal lattice, nm]
FeGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	α	Кубическая, $F\bar{4}3m$ , $a = 0.55006(3)$ [Cubic, $F\bar{4}3m$ , $a = 0.55006(3)$ ]
10	α	«-», $a = 0.55251(4)$
20	α	«-», $a = 0.55492(4)$
30	α+β	«-», $a = 0.55494(4)$
		Тригональная, $R\bar{3}m$ , $a = 0.39227(3)$ , $c = 3.8529(4)$ [Trigonal, $R\bar{3}m$ , $a = 0.39227(3)$ , $c = 3.8529(4)$ ]
40	β	«-», $a = 0.39226(3)$ , $c = 3.8527(4)$
50	β	«-», $a = 0.39290(1)$ , $c = 3.8542(6)$
60	β	«-», $a = 0.39475(3)$ , $c = 3.8643(4)$
80	β	«-», $a = 0.39831(3)$ , $c = 3.8811(4)$
100	β	«-», $a = 0.40173(3)$ , $c = 3.8972(12)$

**Таблица 3.** Атомные позиционные параметры в FeGaInSe<sub>4</sub>

**[Table 3.** Atomic positional parameters in FeGaInSe<sub>4</sub>]

АТОМЫ [Atoms]	Кратность позиций [Multiplicity of positions]	x	y	z	Тип атома [Atom type]	Заселенность [Relative occupation]
Fe(1)	3	0	0	0.5	Fe <sup>+2</sup>	0.840(93)
In(2)	3	0	0	0.5	In <sup>+3</sup>	0.160(93)
In(1)	3	0	0	0.9352(28)	In <sup>+3</sup>	0.840(93)
Fe(2)	3	0	0	0.9352(28)	Fe <sup>+2</sup>	0.160(93)
Ga	3	0	0	0.0696(28)	Ga <sup>+3</sup>	1
Se1	3	0	0	0.7087(35)	Se	1
Se2	3	0	0	0.1350(45)	Se	1
Se3	3	0	0	0.8700(47)	Se	1
Se4	3	0	0	0.2951(40)	Se	1

Кристаллические структуры слоистых соединений типа  $MB_2X_4$  состоят из семислойных пакетов [9]. Эти пакеты формируются из атомных слоев в следующей последовательности: X-B-X-M-X-B-X. Если характеризовать структуру этих пакетов в полиэдрах, можно показать, что они состоят из трех полиэдрических слоев. При этом центральный слой состоит из октаэдров, сочлененных общими ребрами. Этот слой октаэдров с двух сторон окружен слоями тетраэдров, которые сочленены вершинами. Тетраэдрические позиции заселены атомами В, а центральный слой октаэдров – только атомами М.

Согласно нашим данным (табл. 3) в структуре  $FeGaInSe_4$  атомы Ga имеют собственную кристаллографическую позицию, полностью занимая один из тетраэдрических слоев, а атомы Fe и In распределены в остальных двух позициях.

Таким образом, исходя из характера заселенности кристаллографических позиций в  $FeGaInSe_4$ , его нельзя рассматривать как обычный твердый раствор замещения на основе тройного соединения  $FeIn_2Se_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена фазовая диаграмма квазибинарной системы  $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$ . Установлено, что она характеризуется наличием эвтектического и дисэвтектического равновесий. В системе выявлены новые фазы переменного состава, представляющие практический интерес как магнитные полупроводники. Методом Ритвельда на основе порошковой дифрактограммы уточнена кристаллическая структура  $FeGaInSe_4$ . Показано, что оно кристаллизуется в тригональной решетке (Пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.39290(1)$  нм,  $c = 3.8542(6)$  нм). На основе анализа заселенности кристаллографических позиций в  $FeGaInSe_4$  показано, что она отличается от таковой для тройного соединения  $FeIn_2Se_4$ .

*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).*

## THE PHASE DIAGRAM OF THE $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$ SYSTEM AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF $FeGaInSe_4$

© 2018 F. M. Mammadov<sup>1</sup>, S. Z. Imamaliyeva<sup>1</sup>, I. R. Amiraslanov<sup>2</sup>, M. B. Babanly<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 113, H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, 131, H. Javid ave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

Received 30.08.2018

**Abstract.** The compounds of the  $MB_2X_4$  type (M-Mn, Fe, Co, Ni, B-Ga, In, Sb, Bi; X- S, Se, Te) exhibit the phenomenon of electron- or optically-controlled magnetism; therefore, they are very promising for creation of lasers, modulators of light, photodetectors and other magnetic field controllable functional devices. Recent studies have shown that the range of functional characteristics of these compounds can be substantially improved and expanded due the changing the composition of these compounds and the obtaining solid solutions of various types of substitution. The above-mentioned shows the relevance of researches aimed to obtain and study the properties of solid solutions based on the  $MB_2X_4$  compounds.

The development and optimization of processes for the preparation of new complex phases are based on the data on phase equilibria and thermodynamic characteristics of the corresponding system. The aim of the present study was determining the phase relations in the  $FeGa_2Se_4-FeIn_2Se_4$  system. We used the differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) in order to analyze the samples of the system. The temperatures of the thermal effects were determined using a NETZSCH 404 F1 Pegasus differential scanning calorimeter within room temperature and ~1300 K. The phase composition of the powdered samples was identified by powder X-ray diffraction D2 Phaser diffractometer at room temperature. The definition and refinement of the structure, as well as calculation of the unit cell parameters of intermediate alloys, were carried out by the Rietveld method using Topas-4.2 software.

It is established that the studied system is quasi-binary, and characterized by the presence of the distectic and eutectic equilibria, as well as the formation of broad areas of solid solutions FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ( $\alpha$ -phase) and FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ( $\beta$ -phase).  $\beta$ -phase with composition of FeGaInSe<sub>4</sub> melts congruently at 1222 K and crystallizes in the trigonal system: Sp.gr.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.39290(1)$  nm,  $c = 3.8542(6)$  nm,  $V = 515.28(15)$  nm<sup>3</sup>.

Using the powder diffraction data, the occupation of the crystallographic positions in FeGaInSe<sub>4</sub> was determined by the Rietveld method. It was shown that the occupation of the crystallographic positions in FeGaInSe<sub>4</sub> qualitatively differs from FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.

Obtained experimental results can be used for choosing the composition of solution-melt for the growth of the high-quality crystals of intermediate phases which are of interest as magnetic semi-conductors.

**Keywords:** FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> system, phase diagram, solid solutions, crystal structure of FeGaInSe<sub>4</sub>, Rietveld method.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>

### ACKNOWLEDGMENTS

*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 Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain).*

### REFERENCES

- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Kane C. L. and Moore J. E. *Physics World*, 2011, vol. 24, pp. 32–36. DOI: <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>
- Moore J. E. *Nature*, 2010, vol. 464, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature08916>
- Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., and Amiraslanov I. R. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 13, pp. 1703–1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
- Eremeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V., Slomski V., Koroteev Y. M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Henk J., Ernst A., Patthey L., Khajetoorians A., Wiebe J., Echenique P. M., Tsirkin S. S., Amiraslanov I. R., Dil J. H., Chulkov E. V. *Nature Communications*, 2012, vol. 3, pp. 635–642. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1638>
- Okuda T., Maegawa T., Ye M., Shirai K., Warashina T., Miyamoto K., Kuroda K., Arita M., Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Chulkov E. V., Eremeev S. V., Kimura A., Namatame H., Taniguchi M. *Physical Review Letters*, 2013, vol. 111, pp. 206803(5). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.206803>
- Niesner D., Otto S., Hermann V., Fauster Th., Menshchikova T. V., Eremeev S. V., Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Echenique P. M., Babanly M. B., Chulkov E. V. *Physical Review B*, 2014, vol. 89, pp. 081404(5). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.081404>
- Papagno M., Eremeev S., Fujii J., Aliev Z. S., Babanly M. B., Mahatha S., Vobornik I., Mamedov N., Pacile D., Chulkov E. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, pp. 3518–3524. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07750>
- Haeuselner H., Srivastava S. K. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2000, vol. 215, pp. 205–221. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
- Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., Page A., Haldolaarachchige N., Chi H., Sahoo P., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. *J. of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, no. 2, pp. 691–698. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
- Djieutedjeu H., Makongo J. P. A., Rotaru A., Palasyuk A., Takas N. J., Zhou X., Ranmohotti K. G. S., Spinu L., Uher C., Poudeu P. F. P. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 26, pp. 3969–3977. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201100364>
- Bodnar I. V., Viktorov I. A., Pavlyukovets S. A. *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, no. 6, pp. 604–608. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>
- Cadenasa R., Quintero M., Quintero E., Tovar R., Morocoima M., Gonzalez J., Ruiza J., Brotoc J. M., Rakotoc H., Woolleyd J. C., Lamarche G. *Physica B*, 2004, vol. 346–347, pp. 413–415. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.01.117>
- Niftiyev N. N., Mamedov F. M., Quseynov V. I., Kurbanov S. Sh. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 6, pp. 683–685. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782618060167>
- Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Olvera A., Ren P., Page A., Takas N. J., Uher C., Poudeu P. F. P. *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, no. 23, pp. 8570–8579. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
- Djieutedjeu H., Zhou X., Chi X., Haldolaarachchige N., Ranmohotti K. G. S., Uher C., Young D. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, pp. 6199–6210. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4tc00672k>

17. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Poudeu P. F. P. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no. (34), pp. 14033–14042. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja303952w>
18. Bodnar I. V., Trukhanov S. V. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 11, pp. 1408–1413. DOI: <https://doi.org/10.1134/s106378261111008x>
19. Mamedov F. M., Niftiyev N. N. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 9, pp. 1203–1207. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1063782616090165>
20. Zlomanov V. P., Khoviv A. M. and Zavrazhnov A. Yu. *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids*. In: InTech. Materials Science - Advanced Topics 2013, pp. 103–128. DOI: <https://doi.org/10.5772/54815>
21. Alverdiyev I. J., Abbasova V. A., Yusibov Y. A., Babanly M. B. *Condensed Matter and Interphase*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 22–26. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/172>
22. Imamaliyeva S. Z. *Condensed Matter and Interphase*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 332–347. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
23. Babanly N. B., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Babanly M. B. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, pp. 1143–1148. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3853-3>
24. Mashadiyeva L. F., Gasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B., *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, No. 1, pp. 8–16. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168518010090>
25. Allazov M. R., Babayeva P. K. *Inorganic Materials*, 1979, vol. 15, no. 7, pp. 1177–1180. (in Russ.)
26. Pauliukavets S. A., Bychek I. V., Patapovich M. P. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, vol. 9, no. 2, pp. 207–211. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113318020223>
27. Pardo M.-P., Flahaut J. *Mat. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, pp. 1043–1048. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90063-x](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90063-x)
28. Babayeva B. K., Rustamov P. G. In: *Issledovaniya v oblasti neorganicheskoy i fizicheskoy himii* [Research in the field of inorganic and physical chemistry]. Baku, Elm Publ., 1977. pp. 264–269 (in Russ.)
29. Koneshova T. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 49, no. 5, pp. 778–779.
30. Reil, S. and Haeuseler, H., *J. Alloys Compd.*, 1998, vol. 270, pp. 83–87. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00351-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00351-X)
31. Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press. 1998.

*Мамедов Фаик Мамедали оглы* – доктор философии по химии, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [faikmamedov@mail.ru](mailto:faikmamedov@mail.ru)

*Имамалиева Самира Закир гызы* – доктор философии по химии, доцент, старший научный сотрудник, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [samira9597a@gmail.com](mailto:samira9597a@gmail.com)

*Амирасланов Имамеддин Раджабали оглы* – доктор физических наук, профессор, заведующий лабораторией, институт физики, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [iamiraslan@gmail.com](mailto:iamiraslan@gmail.com)

*Бабанлы Магомед Баба оглы* – доктор химических наук, зам. директора, институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: [babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

*Faik M. Mammadov* – PhD (in Chem.), Assistance Professor, Leading Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: [faikmamedov@mail.ru](mailto:faikmamedov@mail.ru)

*Samira Z. Imamaliyeva* – PhD (in Chem.), Assistance Professor, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: [samira9597a@gmail.com](mailto:samira9597a@gmail.com)

*Imamaddin R. Amiraslanov* – Doctor (in Phys.), Professor, Head of Laboratory, Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: [iamiraslan@gmail.com](mailto:iamiraslan@gmail.com)

*Mahammad B. Babanly* – Doctor (in Chem.), Deputy-Director of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: [babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

## ДИНАМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

© 2018 Е. С. Машкина, К. А. Барков

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2018

**Аннотация.** Исследованы флуктуационные неравновесные процессы предплавления NaCl в различных кинетических режимах. На основе экспериментальных данных, полученных при изучении переходных фаз при плавлении NaCl, проведены расчеты размеров наноструктур, формирующихся в фазе предплавления. Средний размер кластеров в области предплавления NaCl составляет ~ 15 нм. Рентгеноструктурный анализ NaCl в области температур  $T \geq 0.85 T_m$  показал немонокотное изменение пиковой интенсивности, которое связано с тепловыми флуктуациями в предплавлении. Размер областей когерентного рассеяния составляет ~ 60-95 нм и находится в удовлетворительном согласии с рассчитанными параметрами нанокластерных структур фаз предплавления. Нелинейное изменение термодинамических и структурных параметров, а также флуктуационный характер тепловыделения в переходной области предплавления свидетельствуют о динамической природе формирования нанофазы вблизи точки плавления NaCl.

**Ключевые слова:** хлорид натрия, предплавление, точка плавления, флуктуации, диссипативные состояния, нанокластер, область когерентного рассеяния.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/636>

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению переходных состояний вблизи фазовых переходов I рода. Вблизи точки плавления  $T_m$  происходит возникновение особого типа фаз – фаз пред- и постплавления. О фазовом преобразовании вещества вблизи  $T_m$  свидетельствуют многочисленные экспериментальные исследования электрофизических, оптических, акустических и структурных свойств кристаллических веществ, показывающие, что в узких температурных интервалах вблизи точки фазового перехода образуются неравновесные переходные фазы, которые занимают промежуточное состояние между кристаллом и расплавом [1–4]. Флуктуации, сопровождающие переходные процессы при фазовых переходах, являются шумовыми предвестниками нелинейных неустойчивостей [5].

Выявленные нами переходные состояния вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи соответствуют нелинейным динамическим процессам [6] и по сумме таких отличительных признаков как эк-

зотермичность, флуктуационность, скачкообразность, необратимость могут быть классифицированы как неравновесные кинетические фазовые переходы. Тепловые флуктуации переходных процессов в области предплавления косвенным образом свидетельствуют о структурных перестройках, приводящих к образованию диссипативных структур [7].

В настоящей работе проводится исследование динамики структурирования неравновесных фаз в области предплавления ионных кристаллов NaCl в различных кинетических режимах.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl

Термодинамические параметры переходных процессов при плавлении NaCl определялись методом дифференциального термического анализа (ДТА) при скоростях нагревания  $\nu = 1$  K/min (квазистатический режим) и  $\nu = 5, 10$  K/min (динамический режим). В эксперименте использовались ионные кристаллы NaCl марки ОСЧ

(ТУ 6-09-476-76) с содержанием основного компонента не менее 99.8 %.

На рис. 1 представлены кривые ДТА процесса предплавления NaCl в различных кинетических режимах. Нами выявлено, что на кривых ДТА в динамических и квазистатических режимах возникающие на этапах предплавления динамические состояния имеют четкие температурные границы. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров: температуры начала и конца эффекта предплавления ( $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$ ), температурный интервал предплавления ( $\delta T_{pre-m}$ ), теплота диссипации предплавления ( $\Delta Q_{pre-m}$ ) [6, 7].

Каждому режиму нагрева соответствуют свои значения термодинамических параметров переходных процессов. При увеличении скорости нагрева до 10 К/мин происходит увеличение

температурно-временного интервала предплавления NaCl. При уменьшении скорости нагрева от 5 до 1 К/мин в квазистатическом режиме температурный интервал эффекта предплавления также увеличивается, а импульс предплавления NaCl приобретает колебательный характер.

Спектральные характеристики флуктуаций теплоты диссипации фаз предплавления NaCl определялись методом вейвлет-анализа. Метод вейвлет-анализа позволяет изучать локальные свойства флуктуационного процесса, выделяя при этом характеристические частоты. Спектральный анализ показал, что частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации вблизи точки плавления NaCl в различных кинетических режимах представляет собой нелинейный броуновский шум в интервале частот  $\Delta f_{pre-m}^c = 0.01-0.17$  Hz или шум  $1/f^2$ , который отражает наличие корреляций в системе и

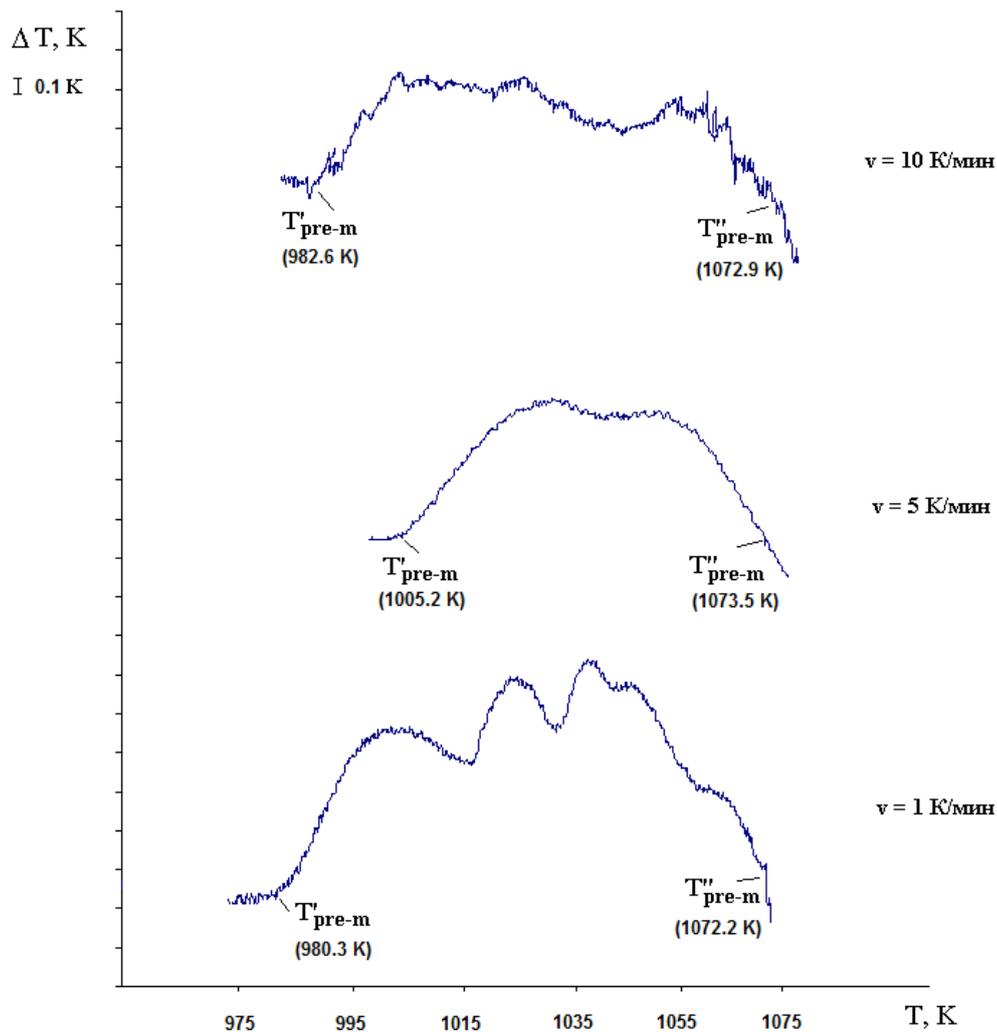


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления NaCl в динамических и квазистатических режимах [Fig 1. DTA curve of pre-melting NaCl in dynamic and quasistatic conditions]

свидетельствует об образовании динамических структур [5, 7].

Таким образом, переходные процессы предплавления как неравновесные фазовые переходы чувствительны к изменяющимся внешним условиям таким, как скорость нагревания.

**ПАРАМЕТРЫ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl**

Для моделирования фаз предплавления NaCl был взят развитый нами в [7] подход Френкеля-Хайта [8]. Согласно приближению Френкеля-Хайта в условиях ангармонизма кристаллической решетки, обусловленного резким возрастанием вакансий, вблизи точки плавления возникают коррелированные тепловые флуктуации.

Частота тепловых флуктуаций  $f$  представляется в виде:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[ -\frac{3A_i^3 z(T) \left( \frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2}{2} \right], \Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0}, \quad (1)$$

где  $\Delta t_{01}$  – время жизни тепловой флуктуации,  $A_i$  – характеристическая безразмерная длина корреляции,  $z(T)$  – теплоемкость на одну степень свободы,  $\delta T_{pre-m}$  – температурный интервал предплавления,  $a$  – межатомное расстояние,  $c_0$  – скорость передачи энергии, имеющая порядок скорости звука.

Вдали от точки фазового перехода корреляции отсутствуют ( $A_i = 0$ ), и слабые флуктуации не оказывают заметного воздействия на поведение системы, отличающейся высокой устойчивостью. При приближении системы к критической точке – температуре начала предплавления  $T'_{pre-m}$ , частота тепловых флуктуаций возрастает экспоненциально и начинается термическая активация вакансий. Критическая концентрация точечных дефектов способствует возникновению корреляций в системе ( $A_i > 0$ ), нарушению кристаллического порядка и образованию кластерной структуры, т. е. происходит формирование промежуточной фазы между кристаллом и расплавом – фазы предплавления. Таким образом, усиление флуктуаций приво-

дит к образованию диссипативных структур. Это явление известно как упорядочение через флуктуации [5, 9].

Радиус кластеров, формируемых в фазе предплавления NaCl, определяется через характеристическую длину корреляции:

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{(T'_{pre-m})^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}}, \quad (2)$$

$$r = A_i \cdot a.$$

где  $T'_{pre-m}$  – температура начала эффекта предплавления,  $z(T'_{pre-m})$  – теплоемкость на одну степень свободы в области предплавления.

Данные расчетов размеров кластеров, формирующихся в фазе предплавления NaCl в различных кинетических режимах, приведены в табл. 1.

Из приведенной таблицы видно, что в динамических режимах нагревания ( $v = 5, 10$  K/min) по сравнению с квазистатическим режимом ( $v = 1$  K/min) происходит увеличение корреляционной длины, и, соответственно, увеличение размеров кластеров. Кроме того, частотный интервал тепловых флуктуаций ( $\Delta f_{pre-m}$ ), рассчитанный по (1), совпадает с частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления NaCl, определяемым методом вейвлет-анализа. Таким образом, фазу предплавления, формирующуюся в квазистатическом режиме, можно рассматривать как систему со слабой корреляцией, а в динамических режимах – с более сильной. Нелинейная зависимость размеров кластеров от скорости нагревания связана с нелинейной зависимостью термодинамических параметров предплавления  $\delta T_{pre-m}$  и  $T'_{pre-m}$  от скорости нагревания.

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ NaCl**

Для определения структурных параметров нанокластеризованных фаз предплавления NaCl использовался рентгеновский дифрактометр Thermo ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientifics) в Центре

**Таблица 1.** Параметры кластерной структуры фаз предплавления NaCl

[Table 1. Cluster structure parameters of NaCl premelting phases]

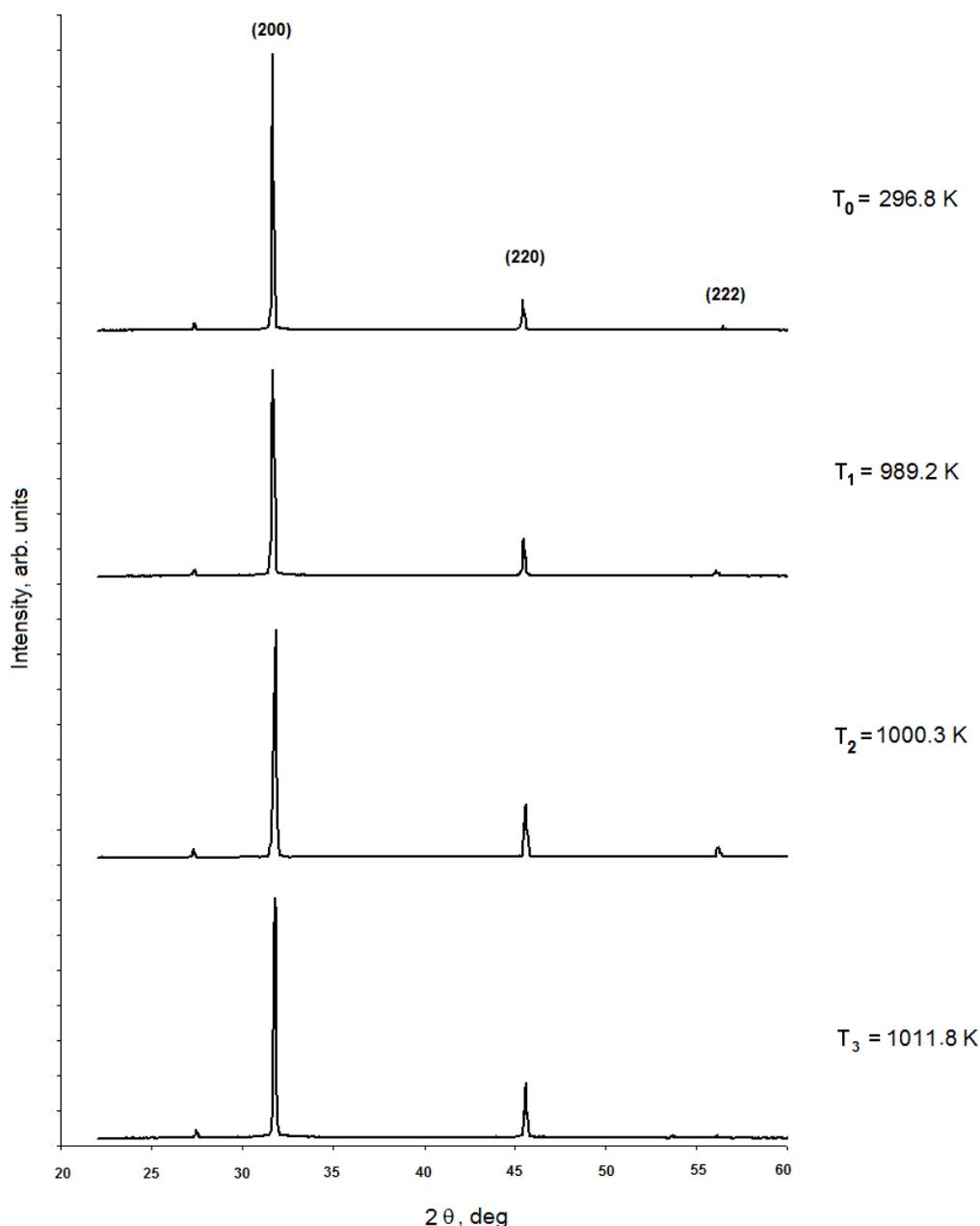
$v$ , K/min	$T'_{pre-m}$ , К	$\delta T_{pre-m}$ , К	$\Delta f_{pre-m}$ , exp. Hz	$\Delta f_{pre-m}$ , calc. Hz	$A_i$	$r$ , nm
1	982.6	90.3	0.005–0.1	0.05–10	19.4	11
5	1005.2	68.3	0.01–0.04		26.5	15
10	980.3	92.1	0.01–0.17		15.8	9

коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Исследования проводились при комнатной температуре ( $T_0 = 296.8$  К) и в области предплавления ( $T_1 = 989.2$  К,  $T_2 = 1000.3$  К,  $T_3 = 1011.8$  К), при  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda = 1.54056$  Å) в интервале углов  $2\theta$  от  $22$  до  $60^\circ$  с фокусировкой по Брэггу—Брентано. Скорость нагревания образца составила  $2$  К/min.

Дифрактограммы NaCl при комнатной температуре и в температурной области предплавления приведены на рис. 2 и по своему положению хорошо согласуются с данными международной базы данных [10]. Из данных дифрактограмм вид-

но, что в предпереходной области интенсивность рефлекса (200) немонотонно уменьшается по мере приближения к  $T_m$  в  $1.1 - 1.6$  раз. Следует также отметить и немонотонное изменение пиковой интенсивности рефлекса (220). Слабо выраженный рефлекс (222), наблюдаемый при  $T_0 = 296.8$  К, фиксируется только при  $T_1 = 989.2$  К. Такое поведение интенсивности рефлексов согласуется с изменением тепловыделения в системе вблизи точки плавления NaCl.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР)  $D$  в фазе предплавления NaCl определялся по формуле Дебая–Шеррера [11]:



**Рис. 2.** Дифрактограммы NaCl при различных температурах  
**[Fig 2.** X-Ray diffraction spectra of NaCl at different temperature]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3)$$

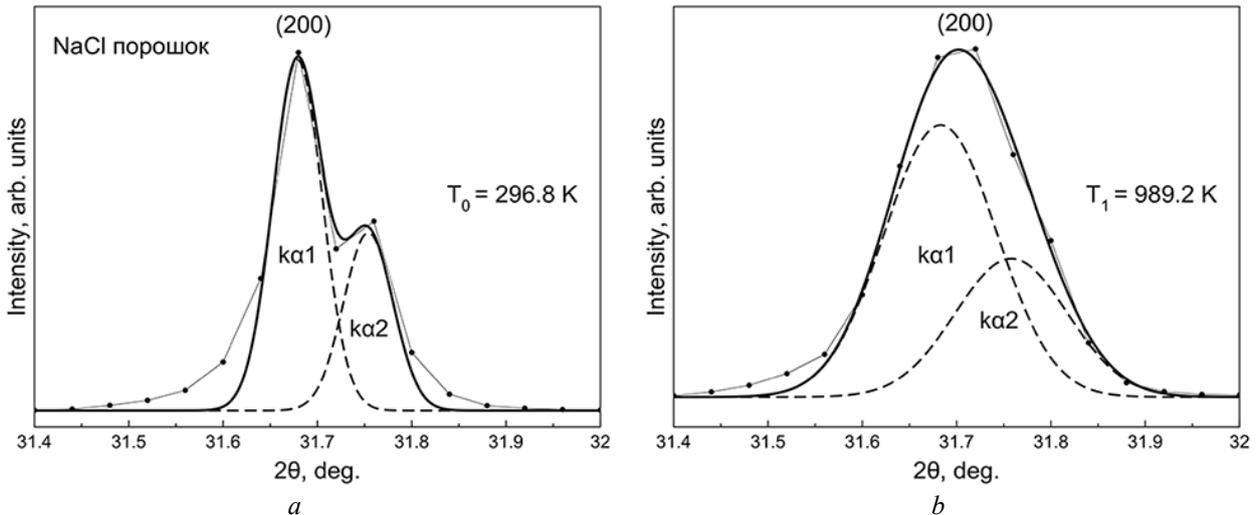
где  $D$  – размер области когерентного рассеяния,  $k$  – постоянная Шеррера (в нашем случае  $k = 1$ ),  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  – уширение дифракционного рефлекса на середине его высоты,  $B$  – полуширина рефлекса исследуемого образца при нагреве,  $b$  – полуширина рефлекса исследуемого образца при комнатной температуре,  $\theta$  – брэгговский угол.

Для более точного определения  $\beta$  проводилось разложение дифракционного рефлекса (200) на компоненты  $k\alpha_1$  и  $k\alpha_2$  (рис. 3) с помощью функций Гаусса в программной среде MagicPlot. Из дифрактограмм, представленных на рис. 3, наблюдается значительное уширение рефлекса (200) в порошке NaCl вблизи температуры предплавления  $T_1 = 989.2$  К (рис. 3b) относительно того же рефлекса при комнатной температуре  $T_0 = 296.8$  К (рис. 3a), что свидетельствует о распаде крупных

кристаллов NaCl на более мелкие (порядка десятков нанометров, табл. 2) при повышении температуры, близкой к температуре плавления. Однако ввиду сложности проведения эксперимента при столь высоких температурах, статистика, полученных дифрактограмм в области рефлекса (200) является недостаточной для определения размера ОКР с точностью более 10 нм. В то же время результаты оценки размера кристаллитов в фазе предплавления NaCl обнаруживают нелинейное изменение размера ОКР в зависимости от температуры (табл. 2), что находится в хорошем согласии с рассчитанными параметрами кластерной структуры переходных фаз NaCl (табл. 1).

В процессе формирования фазы предплавления NaCl происходит изменение межъядерных расстояний ( $d$ ) в пределах 3 % ( $d = 2.82$  Å при  $T_0 = 296.8$  К,  $d = 2.91$  Å при  $T_2 = 1000.3$  К).

Анализ данных показывает, что в фазе предплавления NaCl происходит ослабление межатомных связей и появляются энергетические возмож-



**Рис. 3.** Дифрактограммы NaCl в области рефлекса (200) и результаты разложения на компоненты дублета  $k\alpha_1$  и  $k\alpha_2$ : а) порошкообразный поликристаллический NaCl при комнатной температуре; б) NaCl в области предплавления [Fig 3. Diffraction reflections NaCl (200) and the result of decomposition into components of doublet  $k\alpha_1$  and  $k\alpha_2$ : a) powdery polycrystalline NaCl in room temperature; b) NaCl in premelting stage]

**Таблица 2.** Оценки размеров ОКР в фазе предплавления NaCl [Table 2. Evaluations of coherent scattering region in NaCl premelting phase]

	Положение линии [Line position] $k\alpha_1$ , 2θ degree	Полуширина линии [FWHM] $k\alpha_1$ , 2θ degree	$D$ , nm
$T_0 = 296.8$ К	31.679	0.062	>1 μm
$T_1 = 989.2$ К	31.683	0.14	~70
$T_2 = 1000.3$ К	31.805	0.16	~60
$T_3 = 1011.8$ К	31.795	0.114	~95

ности для структурной перестройки вблизи точки плавления. А немонотонное изменение интенсивности пиков и размеров ОКР, связанное с флуктуациями теплоты диссипации, фиксируемыми методом ДТА, свидетельствуют о динамическом характере формирования фазы предплавления NaCl.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамическое наноструктурирование в фазе предплавления NaCl происходит по механизму упорядочения через флуктуации. При достижении критической точки  $T'_{\text{pre-m}}$  происходит скачкообразное флуктуационное выделение тепла. Частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации эффекта предплавления представляет собой нелинейный броуновский шум, который отражает наличие корреляций в системе и несет информацию о стадиях перестройки системы в возбужденной переходной области.

Рентгеноструктурный анализ выявил немонотонное изменение интенсивности пиков в 1.1–1.6 раз. Определенный размер областей когерентного рассеяния в фазе предплавления NaCl при различных температурах находится в согласии с параметрами кластерных структур, рассчитанными по модели Хайта.

Таким образом, усиление флуктуаций в области предплавления NaCl приводит к образованию динамических упорядоченных состояний, имею-

щих определенное время жизни и температурную область существования.

*Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загуренко Т. Г., Корнилов В. М., Лачинов А. Н. // *ЖТФ*, 2001, т. 71, № 8, с. 27–32.
2. Жукова Л. А. // *Расплавы*, 1995, № 2, с. 95–98.
3. Майборода В. П., Шпак А. П., Куницкий Ю. А. // *Успехи физики металлов*, 2003, т. 4, № 3, с. 123–133. DOI: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.03.123>
4. Глазов В. М. // *Неорг. материалы*, 1996, т. 32, № 11, с. 1287–1305.
5. Зулпукаров М.-Г. М., Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. // *Изв. вузов. ПНД*, 2005, т. 13, № 5–6, с. 3–23. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2005-13-5-3-23>
6. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. // *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/1411590008209312>
7. Машкина Е. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 309–314.
8. Khait Yu. L. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19–K22. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221310144>
9. Николис Г., Пригожин И. *Познание сложного*. М.: Мир, 1990. 344 с.
10. *International Centre for Diffraction Data*. ICDD PDF-2, card № 00-005-0628
11. Warren B. E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, N. Y., 1990. 381 p.

## DYNAMICAL NANOSTRUCTURING OF NaCl PREMELTING PHASES

© 2018 E. S. Mashkina, K. A. Barkov

*Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: me22-1@phys.vsu.ru*

Received 05.10.2018

**Abstract.** Complex investigation of NaCl premelting phases dynamical structuring have been carry out in different kinetic conditions. The transient states near the melting point are fluctuating, nonequilibrium processes, which are accompanied by dissipative states formation. Thermodynamic parameters of premelting transient states ( $T'_{\text{pre-m}}$  – temperature of the premelting beginning,  $T''_{\text{pre-m}}$  – temperature of the premelting end,  $\delta T_{\text{pre-m}}$  – temperature interval of premelting,  $\Delta Q_{\text{pre-m}}$  – dissipation heat of premelting) are determined in different heating rates. Each heating rate has definite value of thermodynamic parameters. Frequency spectrum of dissipation heat at different kinetic conditions is a nonlinear Brownian noise or  $1/f^2$ -noise, which is indirectly indicated of dynamical reconstruction in premelting excited state. The nanocluster parameters in NaCl premelting phases have been calculated by experimental thermodynamic data. Average cluster size in NaCl premelting phase is 10–15 nm. X-ray analysis of NaCl in premelting state is indicated of nonmonotonic peak intensity. Such diffraction peaks behavior connected with heat fluctuations in premelting. Size of coherent scattering region is in agreement with calculated parameters of nanocluster premelting phases.

Thus, amplification of fluctuations has been occurred near critical point ( $T'_{pre-m}$ ) in consequence of anharmonism of lattice vibrations. Increase of fluctuations reduced to dynamic formation of nanocluster structures (generation of dissipative structures or ordering through fluctuations).

**Keywords:** sodium chloride, premelting, melting point, fluctuation, nanocluster, dissipation states, coherent scattering region.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/636>

#### ACKNOWLEDGMENTS

*The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University.*

#### REFERENCES

- Zagurenko T. G., Kornilov V. M., Lachinov A. N. *Technical Physics*, 2001, vol. 71, no. 8, pp. 27–32. (Russ.)
- Zhukova L. A. *Journal Melts* [Russian Metallurgy (Metally)], 1995, no. 2, pp. 95–98. (in Russ.)
- Maiboroda V. P., Shpak A. P., Kunitski Yu. A. *Usp. Fiz. Met.* [Progress in Physics of Metals], 2003, vol. 4, no. 3, pp. 123–133. DOI: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.03.123> (in Russ.)
- Glazov V. M. *Inorganic Materials*, 1996, vol. 32, no. 11, pp. 1125–1140.
- Zulpukarov M.-G. M., Malinetsky G. G., Podlazov A. V. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*, 2005, vol. 13, no. 5–6, pp. 3–23. DOI: <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2005-13-5-3-23>
- Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. *Phase Transition*, 2000, vol. 71, pp. 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/1411590008209312>
- Mashkina E. S. *Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 309–314. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_3\\_2011\\_010.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf) (in Russ.)
- Khait Yu. L. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1985, vol. 131, p. K19–K22. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221310144>
- Nikolis G., Prigogine I. *Exploring Complexity*. An Introduction, 1st ed., Gordonsville, Virginia: St. Martin's Press, 1989.
- International Centre for Diffraction Data*. ICDD PDF-2, card № 00-005-0628.
- Warren B. E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, N.Y., 1990. 381 p.

---

*Машкина Екатерина Сергеевна* – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; e-mail: [me22-1@phys.vsu.ru](mailto:me22-1@phys.vsu.ru)

*Барков Константин Александрович* – аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; e-mail: [barkov@phys.vsu.ru](mailto:barkov@phys.vsu.ru)

*Ekaterina S. Mashkina* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Semiconductor Physics Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: [me22-1@phys.vsu.ru](mailto:me22-1@phys.vsu.ru)

*Konstantin A. Barkov* – Postgraduate Student, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh state University, Voronezh, Russia; e-mail: [barkov@phys.vsu.ru](mailto:barkov@phys.vsu.ru)

## АНАЛИЗ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ «ОГРАНИЧЕННОМ» ПОСТУПЛЕНИИ КОМПОНЕНТА С МЕНЬШЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ

© 2018 Л. А. Молохина<sup>1</sup>, С. А. Филин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ул. Кибальчича, д. 2, корп. 4, кв. 86, 129164 Москва, Россия  
e-mail: lara.molokhina@mail.ru

<sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Стремянный переулок, 36, 117997 Москва, Россия  
e-mail: Filin.SA@rea.ru

Поступила в редакцию 31.08.2018

**Аннотация.** Целью исследования является выявление особенностей расчёта параметров диффузии в двухкомпонентных многофазных системах при «ограниченном» поступлении компонента с меньшей температурой плавления. Предложен способ решения задачи об изменении длительности инкубационных периодов для фаз, которые должны появиться в диффузионной зоне после истощения слоя данного компонента. Разработаны методики расчёта параметров диффузии в двухкомпонентных многофазных системах при «ограниченном» поступлении компонента с меньшей температурой плавления.

**Ключевые слова:** диффузия, фаза, межфазная граница, многофазная система, изотермический отжиг, математическая модель, компонент.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/637>

### ВВЕДЕНИЕ

В технологических процессах с использованием диффузии (например, диффузионные пайка, сварка, нанесение диффузионных покрытий), при которых толщина слоя компонента А (с меньшей температурой плавления) много меньше толщины слоя компонента В, компонент А в чистом виде может полностью исчезать в процессе диффузионного отжига. В этом случае рост слоёв всех последующих фаз, которые еще не появились в диффузионном слое к моменту истощения слоя компонента А, будет происходить уже только за счёт растворения предыдущих фаз, имеющихся в диффузионном слое к данному моменту времени.

Цель исследования — предложить способ решения задачи об изменении длительности инкубационных периодов для фаз, которые должны появиться в диффузионной зоне после истощения слоя компонента с меньшей температурой плавления.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Данная статья является продолжением разработки феноменологической математической модели формирования и роста фаз в двухкомпонентной

многофазной системе с учётом анализа факторов, влияющих на процесс диффузии в двухкомпонентной системе при неограниченном поступлении компонентов, изложенной в работах [1, 2]. При разработке данной модели использовали следующие допущения: 1) фазы в диффузионном слое появляются в порядке, соответствующем их расположению на равновесной диаграмме состояния со стороны компонента А, и 2) появлению каждой новой фазы предшествует инкубационный период, в течение которого происходит накопление атомами на границе раздела компонентов А и В энергии, достаточной для фазового перехода.

Проблема описания роста прослойки новой фазы на начальных стадиях в общей постановке остается нерешенной и актуальной [3]. Экспериментальные и теоретические исследования процесса диффузионного взаимодействия и роста фаз следует отнести к классу реакций, для которых характерным является двухстадийность процесса образования прочных связей между атомами взаимодействующих веществ с последующим образованием диффузионной зоны. В течение первой стадии происходит образование физического кон-

такта, т. е. осуществляется сближение соединяемых веществ на расстояния, требуемые для подготовки поверхности к такому взаимодействию. В течение второй стадии (уже химического взаимодействия) начинается рост фаз за счёт гетерогенной реактивной диффузии. При этом, если температура процесса взаимодействия выше температуры плавления одного из компонентов, начало второй стадии сопровождается частичным растворением твердого компонента в жидком (например, процессы пайки). При температуре процесса взаимодействия ниже температуры плавления компонентов стадия растворения отсутствует (например, процессы диффузионной сварки разнородных материалов). В каждом из этих случаев для образования соединения требуется определенное время, обусловленное процессами развития физического контакта и химического взаимодействия фаз — инкубационный период [3–9].

Инкубационный период без учёта возможных поверхностных явлений можно рассматривать как время жизни атома перед потенциальным барьером на границе раздела или как период времени задержки роста фаз [3–6]. Рост толщины интерметаллидной прослойки хорошо согласуется с известной степенной зависимостью [5]:

$$h^2 = K(\tau - \tau_n), \tag{1}$$

где  $h$  — толщина прослойки, мкм;  $\tau$  и  $\tau_n$  — соответственно время отжига и латентный период образования интерметаллидов, ч;  $K$  — постоянный коэффициент для данной температуры отжига.

Протекание процессов взаимодействия различных типов в контакте соединяемых материалов требует определенной величины энергии для активации состояния поверхностей. Эта энергия

может сообщаться в виде теплоты (термическая активация), энергии упругопластической деформации (механическая активация), электронного, ионного и других видов облучения (радиационная активация) и т. д.

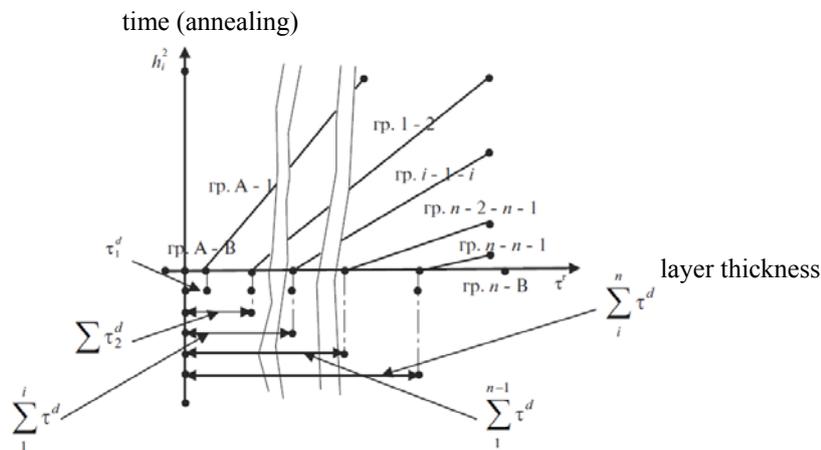
Для ориентировочных оценок инкубационного периода можно принять допущение, что величина межфазной энергии в случае взаимодействия двух конденсированных фаз изменяется (уменьшается) по экспоненциальному закону [7–9]:

$$\tau_i^u = \tau_{0i}^u \cdot \exp\left(\frac{E_{bi}}{2kT}\right), \tag{2}$$

где  $\tau_{0i}^u$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_{bi}$  — величина межфазного потенциального барьера на границе раздела фазы «(i – 1) – компонент В».

В работах [10–15] дана оценка длительности указанных процессов и сопоставлены результаты расчёта с имеющимися опытными данными. Эти процессы рассмотрены как для пайки, сварки плавлением, так и для сварки в твердом состоянии. Однако в данных работах рассмотрены длительности инкубационных периодов только для однофазных слоев и не рассмотрены вопросы, связанные с расчётом длительности инкубационных периодов для каждой фазы в многофазной диффузионной зоне.

В работах [1, 2] рассмотрены вопросы роста фаз многофазных слоев и показано, что появлению каждой новой фазы в диффузионном слое от начала процесса предшествует суммарный инкубационный период ( $\tau_i^d$ ), отсчитываемый от начала изотермического отжига до момента появления данной фазы и состоящий из суммы всех инкубационных периодов, предшествующих появлению данной фазы и всех предшествующих фаз (рис. 1):



**Рис. 1.** График зависимости толщины слоя компонента А, пошедшего на рост фаз  $i$  и  $(i + 1)$ , от времени диффузии [Fig. 1. The schedule of dependence of thickness of a layer of the component A which has gone for growth of phases  $i$  and  $(i + 1)$  from diffusion time]

$$\sum_{i=1}^d \tau^d = \tau_1^d + \tau_2^d + \dots + \tau_i^d, \quad (3)$$

где  $\tau^d$  — инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от момента появления фазы  $(i-1)$ ;  $\sum_{i=1}^d \tau^d$  — суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига.

Рост толщины слоя ( $x_i$ ) для  $i$ -й фазы при этом равен:

$$x_i = \sqrt{A_i \left( \tau^d - \sum_{i=1}^u \tau^u \right)} - \frac{C_{i+1}}{C_i} \sqrt{A_{i+1} \left( \tau^d - \sum_{i=1}^u \tau^{u+1} \right)}, \quad (4)$$

где  $x_i$  — толщина слоя фазы  $i$ ;  $A_i$  — коэффициент скорости роста фазы  $i$ ;  $A_{i+1}$  — коэффициент скорости роста фазы  $(i+1)$ ;  $C_i$  — средняя атомарная концентрация компонента А в фазе  $i$ ;  $C_{i+1}$  — средняя атомарная концентрация компонента А в фазе  $(i+1)$ ;  $\sum_{i=1}^u \tau^u$  — суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\sum_{i=1}^u \tau^{u+1}$  — суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $(i+1)$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\tau^d$  — время изотермического отжига (время диффузии).

В то же время количество компонента А, перешедшее каждую соответствующую межфазную границу, подчиняется параболической зависимости от времени изотермического отжига с учётом суммарных инкубационных периодов:

$$\sum_{i=1}^n h_i = \sqrt{B_i \left( \tau^d - \sum_{i=1}^u \tau^u \right)}, \quad (5)$$

где  $\sum_{i=1}^n h_i$  — толщина слоя компонента А, использованного на рост всех  $n$ -фаз, образовавшихся в двухкомпонентной системе к соответствующему времени отжига;  $B_i$  — коэффициент скорости перехода компонента А через каждую межфазную границу, равный тангенсу угла  $\beta_i$  наклона прямой зависимости  $h^2 = f(\tau)$ ;  $\sum_{i=1}^u \tau^u$  — суммарный инкубационный период, предшествующий появлению фазы  $i$  и отсчитываемый от начала изотермического отжига;  $\tau^d$  — время изотермического отжига (время диффузии).

Параметры  $x_i$ ,  $C_i$ ,  $B_i$  и  $A_i$  связаны между собой (без учёта влияния на толщину слоев разницы в плотности упаковки атомов в кристаллических решетках как самих исходных компонентов, так и всех фаз двухкомпонентной системы) следующими соотношениями:

$$x_i C_i = h_i, \quad (6)$$

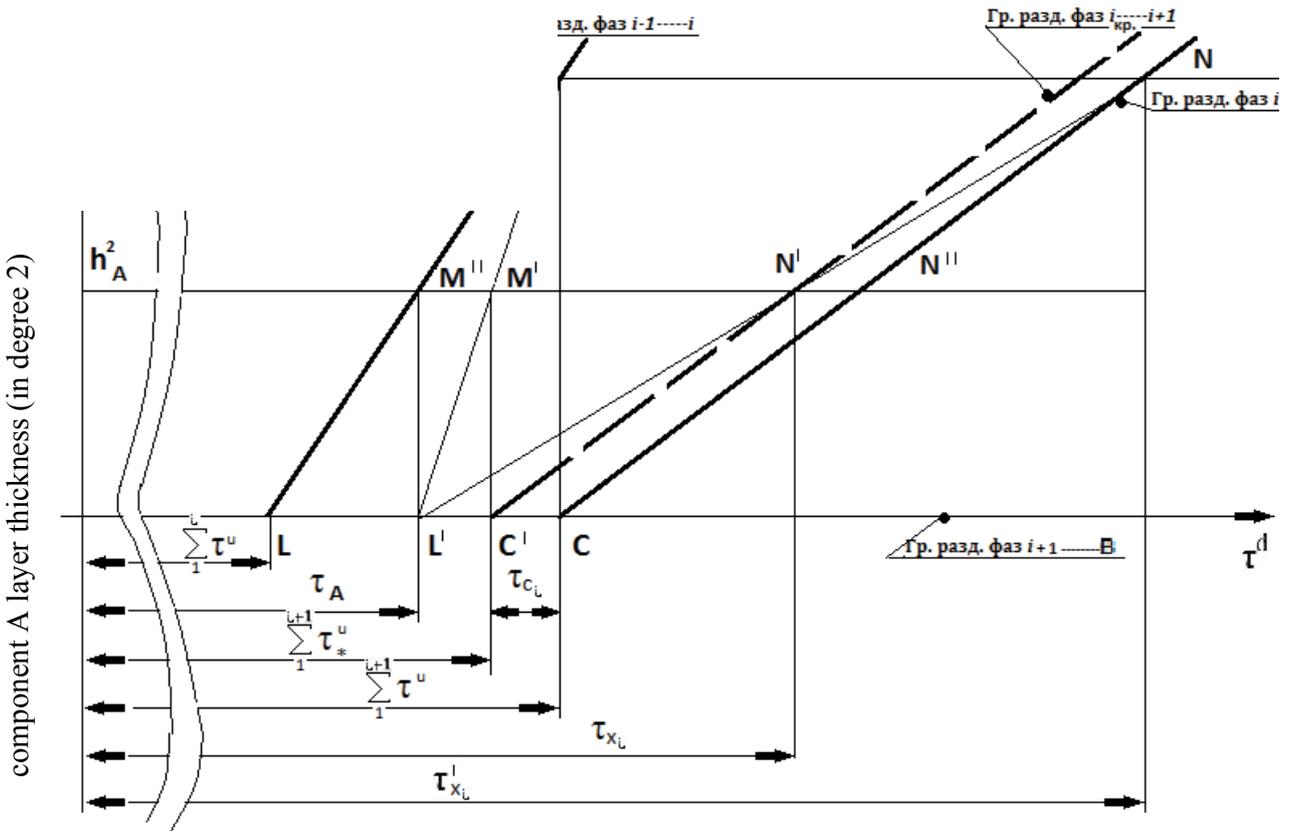
$$B_i = A_i C_i^2, \quad (7)$$

При этом предполагается, что длительность инкубационных периодов для каждой фазы и исследуемой температуры является величиной постоянной. Однако при изучении взаимной диффузии в системе «медь–галлий», а также в тонких пленках [16–18], установлено, что инкубационные периоды фаз, появляющихся в диффузионной зоне после истощения компонента А, уменьшаются.

Для разработки методики расчёта инкубационных периодов в двухкомпонентных многофазных системах при «ограниченном» поступлении компонента с меньшей температурой плавления проанализируем рост фаз между компонентами А (компонент с меньшей температурой плавления) и В (компонент с большей температурой плавления) при толщине слоя А, много меньшей толщины слоя В, в период времени изотермического отжига, когда компонент А полностью израсходован на рост слоев в диффузионной зоне (рис. 2).

Движущей силой диффузионного процесса является разность термодинамических потенциалов [17], появляющаяся в момент образования контакта на границе раздела между компонентами А и В, и далее на всех новых границах, появляющихся в моменты начала роста новых фаз. При этом величина разности термодинамических потенциалов имеет своё определенное значение для каждой из имеющихся границ раздела. В периоды стабильного роста фаз, когда в диффузионной зоне не происходит появления новых фаз, для всех существующих на данный момент границ при данной температуре отжига устанавливается определенное равновесие соответствующих разностей термодинамических потенциалов. Соответственно этому устанавливается и определенный энергетический баланс двухкомпонентной многофазной системы, связывающий между собой и поддерживающий в заданном состоянии все узловые точки на рис. 2.

В период времени, когда  $\left( \tau^d < \sum_{i=1}^{u+1} \tau^u \right)$  и когда фаза  $(i+1)$  еще не появилась в диффузионном слое, энергетическое состояние границы раздела «фаза  $i$  – компонент В» имеет локальную неста-



**Рис. 2.** Схема движения компонента А через межфазные границы при взаимной диффузии в двухкомпонентных многофазных системах  
 [Fig. 2. The scheme of the movement of a component A through interphase borders at interdiffusion in two-component multiphase systems]

бильность. На этой границе раздела происходит накопление энергии для начала роста фазы  $(i + 1)$ . В момент времени  $\tau_A$ , когда чистый компонент А полностью израсходован, исчезает граница раздела «компонент А – фаза 1» и происходит нарушение энергетического баланса двухкомпонентной многофазной системы. Это состояние неустойчиво, и двухкомпонентная многофазная система стремится вернуть устойчивое состояние. Путем перераспределения вещества компонентов А и В многофазная система будет стремиться к достижению в ней минимума свободной энергии Гиббса посредством снижения энергии, необходимой для начала роста фазы  $(i + 1)$ , на той границе, на которой имеется локальное нестабильное состояние, а именно: на границе раздела «фаза  $i$  – компонент В».

На рис. 2 представлены графики функций:

$$\left(\sum_n^i h_i\right)^2 = f(\tau^d) \text{ и } \left(\sum_n^i h_{i+1}\right)^2 = f(\tau^d),$$

где  $h_i$  — толщина слоя компонента А, израсходованная на рост фазы  $i$  и всех предшествующих фаз;  $h_{i+1}$  — толщина слоя компонента А, израсходованная на рост фазы  $(i + 1)$  и всех предшествующих фаз;  $\tau^d$  — время диффузии;  $h_{A_{кр}}$  — толщина слоя компонента А, расходуемого на рост фазы  $i$  и всех предшествующих фаз при времени диффузии  $\tau^d = \sum_{i=1}^{u+1} \tau^u$ ;  $h_A$  — толщина слоя компонента А, расходуемого на рост фазы  $i$  и всех предшествующих фаз при времени диффузии  $\tau^d = \tau_A$ ;

Анализ графиков на рис. 2 позволяет предложить следующее графическое решение задачи:

1) точки М и N пересечений с прямыми LM и CN функций:

$$(h_i)^2 = f(\tau), \tag{8}$$

$$(h_{i+1})^2 = f(\tau), \tag{9}$$

определяют толщину слоя компонента А ( $h_i$  и  $h_{i+1}$ ), пошедшего на рост фазы  $i$  и  $(i + 1)$  к периодам

времени отжига  $\left( \sum_i^u \tau^u < \tau^{d_1} \leq \sum_{i+1}^u \tau^u \right)$  и  $\left( \sum_{i+1}^u \tau^u < \tau^{d_2} \leq \sum_{i+2}^u \tau^u \right)$ ;

2) точка  $M''$  пересечения прямой, параллельной оси абсцисс  $M''N''$  с прямой функции (9), определяет толщину слоя компонента А ( $h_A$ ), пошедшего на рост фазы  $i$ , в период  $\tau^d = \tau_A$ ;

3) точки L и С пересечения оси координат  $\tau^d$  с прямыми LM и CN функций (2, 3) определяют суммарные инкубационные периоды  $\sum_i^u \tau^u$  и  $\sum_{i+1}^u \tau^u$  фаз  $i$  и  $(i + 1)$ ;

4) точка L' определяет начало момента изменения  $\sum_{i+1}^u \tau^u$  при истощении компонента А;

5) прямая  $C'N'$  параллельна CN и соответствует функции (8). Вследствие уменьшения необходимой энергии активации процесса для начала роста фазы  $(i + 1)$  после истощения компонента А происходит перемещение прямой  $C'N'$  вдоль оси абсцисс до ее пересечения в точке N' с прямой  $M''N''$ , параллельной оси абсцисс. Прямая  $M''N''$  соответствует количеству компонента А, участвующему в данном процессе;

6) точка С' при этом определяет длительность измененного инкубационного периода  $\sum_{i+1}^u \tau^{u_s}$  (выделено квадратом на рис. 2) для фазы  $(i + 1)$ .

Точки M, N, L и С связаны между собой энергетическим балансом, характеризующим равномерное движение компонентов и установившимся в двухкомпонентной многофазной системе в период времени ( $\tau^d < \tau_A$ ). Точки  $M''$ , N, L' и С' связаны между собой новым энергетическим балансом, который устанавливается в двухкомпонентной многофазной системе при истощении компонента А в период времени ( $\tau^d > \tau_A$ ).

Анализ полученных соотношений в подобных треугольниках MCN и M'C'N' позволяет записать систему уравнений для квадрата толщины ( $h_A$ ) истощающегося слоя компонента А:

$$\begin{cases} h_A^2 = B_{i+1} \left( \tau_{xi} - \sum_1^{u+1} \tau^{u_s} \right), & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_A^2 = K (\tau_{xi} - \tau_A), & (11) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_A^2 = B_i \left( \tau_A - \sum_1^u \tau^u \right), & (12) \end{cases}$$

где  $\tau_A$  — время полного растворения компонента А, если  $(i = 1)$ , или время растворения фазы  $(i - 1)$  при толщине слоя компонента А, равной  $h_A$ ;  $\sum_1^{u+1} \tau^{u_s}$  — измененный суммарный инкубационный период для фазы  $(i + 1)$ ;  $K$  — тангенс угла наклона прямой  $N'L'$  к оси абсцисс;  $B_i$  и  $B_{i+1}$  — коэффициенты скорости перехода компонента А через каждую межфазную границу, равные тангенсу угла  $\beta_i$  наклона линии зависимости  $h^2 = f(\tau)$ ;

а также систему уравнений для определения критической толщины слоя компонента А для начала изменения инкубационного периода появления фазы  $(i + 1)$  в диффузионной зоне:

$$\begin{cases} h_{Aкр}^2 = B_{i+1} \left( \tau_{xi'} - \sum_1^{u+1} \tau^u \right), & (13) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_{Aкр}^2 = K (\tau_{xi'} - \tau_A), & (14) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_{Aкр}^2 = B_i \sum_1^{u+1} \tau^u, & (15) \end{cases}$$

где  $\tau_{xi'}$  — время полного растворения фазы  $i$  при росте фазы  $(i + 1)$  и толщине слоя компонента А, равной  $h_{Aкр}$ ;  $h_{Aкр}$  — начальная толщина слоя компонента А, которая в процессе диффузии полностью расходуется на рост фаз от 1 до  $i$  за период времени  $\tau^d$ , меньший, чем  $\sum_1^{u+1} \tau^u$  (на рис. 2 определяется пересечением прямой MN с осью ординат).

Решая совместно системы уравнений (10–12) и (13–15), получим:

$$\sum_1^{u+1} \tau^{u_s} = \sum_1^u \tau^u + h_A^2 \left( \frac{1}{B_i} + \frac{1}{K} + \frac{1}{B_{i+1}} \right), \quad (16)$$

$$K = B_i (\tau_{i+1})^u \left( (\tau_{i+1})^u + \frac{B_i}{B_{i+1}} (\tau_{i+1})^u - \frac{h_A^2}{B_i} \right)^{-1}, \quad (17)$$

Подставив выражение (17) в выражение (16), запишем уравнение зависимости инкубационного периода появления фазы  $(i + 1)$  от толщины слоя компонента А:

$$\sum_1^{i+1} \tau^{u_s} = \sum_1^u \tau^{u_s} + h_A^2 \left( \frac{2}{B_i} - \frac{h_A^2}{B_i^2 \tau_{i+1}^u} \right), \quad (18)$$

где  $\sum_1^u \tau^{u_s}$  — измененный инкубационный период фазы  $i$ , если  $h_{Ai} < h_{Aкр}$ .

Как видно из уравнения (15), в двухкомпонентной многофазной системе для каждой фазы  $(i + 1)$  существует критическое значение толщины слоя компонента А, при меньшем значении которого и

длительности процесса отжига ( $\tau^d > \sum_1^{i+1} \tau^u$ ) инкубационный период этих фаз будет изменяться согласно уравнению (18). Изменение инкубационного периода фазы ( $i + 1$ ) произойдет независимо от того, что предшествовало этому: истощение компонента А или же, если оно произошло значительно ранее при ( $\tau^d > \sum_1^i \tau^u$ ), растворение одной из предыдущих ( $i - 1$ ) фаз.

Предложенное продолжение разработки модели расчетов, показанной в статьях [1, 2], позволяет до проведения подтверждающих экспериментов произвести теоретический расчет диффузионной зоны для случаев истощения компонента с меньшей температурой плавления в период изотермической выдержки. Также могут быть проведены и прогностические расчеты для изменения диффузионной зоны в период эксплуатации изделий при повышенных температурах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании диффузионного взаимодействия и роста фаз в системе «медь–галлий» и использовании в процессе отжига тонких слоев галлия ( $\leq 20$  мкм) применительно к разработке технологии диффузионной пайки и нанесения на поверхность изделий интерметаллических покрытий

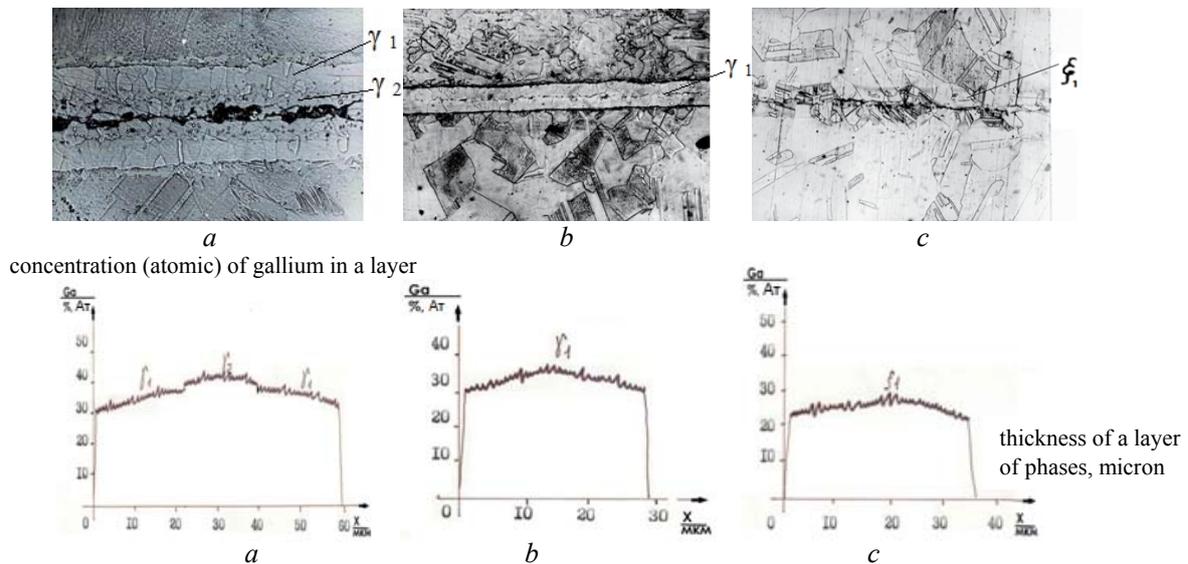
при одинаковых температурах и времени отжига фазовый состав сильно зависит от начальной толщины слоя галлия. Зависимость микроструктуры и фазового состава паяных швов меди галлием для интерметаллических фаз  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  и  $\xi_1$  при одинаковых температуре и времени выдержки изотермического отжига от толщины исходного количества галлия представлена на рис. 3.

Исследования микроструктуры и фазового состава паяного шва показали, что время появления  $\xi_1$ -фазы в паяном шве при одинаковых температуре и времени изотермического отжига в первую очередь зависит от исходной толщины слоя галлия.

На базе предложенной теоретической методики учёта влияния на длительность инкубационных периодов момента истощения прослойки компонента с меньшей температурой плавления (представлена на рис. 3) были проведены эксперименты для подтверждения возможности использования данной теоретической методики.

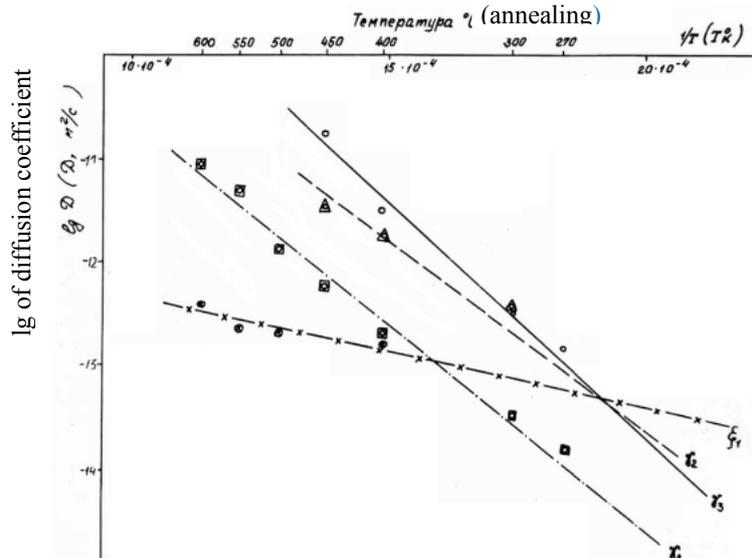
На основе результатов, полученных при исследовании взаимодействия в системе «медь–галлий» при изотермическом отжиге, и условия, что галлий не истощается в период проведения экспериментов, рассчитаны параметры диффузии в данной системе. Результаты исследований и расчётов представлены на рис. 4–7.

Исследования роста фаз в системе «медь–галлий» на первом этапе проводили на образцах раз-

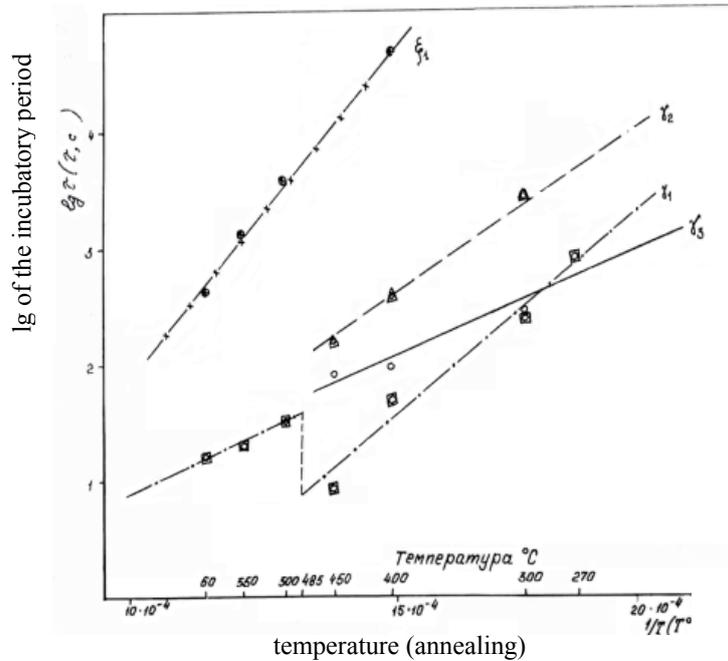


**Рис. 3.** Зависимость микроструктуры и фазового состава паяных швов меди галлием для интерметаллических фаз  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  и  $\xi_1$  при одинаковых температуре ( $T = 400$  °С) и времени выдержки ( $\tau_{от.} = 60$  мин) изотермического отжига от толщины исходного количества галлия: а)  $H_{Ga} = 18 \dots 20$  мкм; б)  $H_{Ga} = 8 \dots 10$  мкм; в)  $H_{Ga} = 4 \dots 5$  мкм

[Fig. 3. Dependence of a microstructure and phase structure of soldered seams of copper gallium for intermetallic phases  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  and  $\xi_1$  at identical to temperature ( $T = 400$  °С) and hold time ( $\tau_{от.} = 60$  min) isothermal annealing from thickness of initial amount of gallium: а)  $NGA = 18 \dots 20$   $\mu\text{m}$ ; б)  $NGA = 8 \dots 10$   $\mu\text{m}$ ; в)  $NGA = 4 \dots 5$   $\mu\text{m}$ ]



a

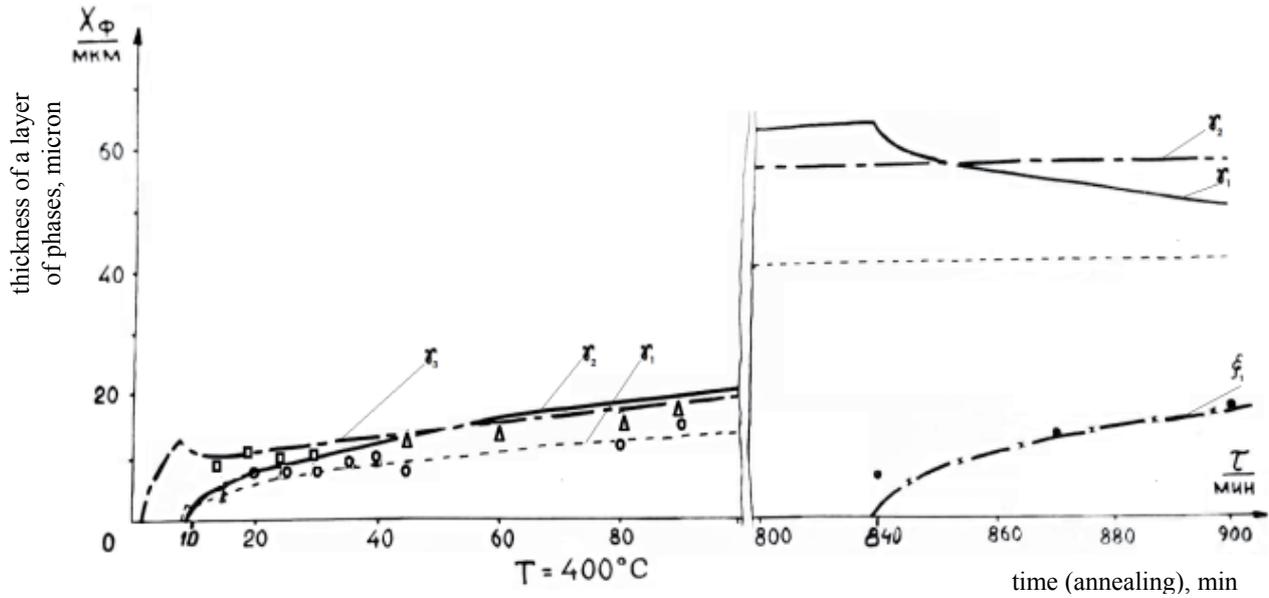


b

**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии (a) и инкубационных периодов (b) для интерметаллических фаз  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\xi_1$   
**[Fig. 4.** Temperature dependence of coefficients of diffusion (a) and the incubatory periods (b) for intermetallic phases  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  and  $\xi_1$ ]

мером  $15 \times 15 \times 2$  мм. Поверхность образцов подготавливали методом алмазного точения (этот метод использовался при изготовлении деталей теплообменника). На первом этапе изучали взаимодействие в системе «медь–галлий» при неограниченном поступлении компонентов. Толщина слоя галлия равнялась 100 мкм и фиксировалась закладкой полосок слюды между медными пластинами. Изо-

термический отжиг проводили в вакуумной термопечи при давлении  $10^{-1}$  атм. Время нагрева до  $500^\circ\text{C}$  составляло 3–5 мин, время охлаждения — около 10 мин. Длительность выдержки колебалась от 15 до 90 мин. После проведения металлографических исследований и рентгеноспектрального анализа был проведен расчет параметров диффузии для фаз  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\xi_1$  системы «медь–галлий».



**Рис. 5.** Пример расчёта толщины слоев интерметаллических фаз  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  и  $\xi_1$  при неограниченном поступлении галлия и разной длительности термического отжига при  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$   
 [Fig. 5. An example of calculation of thickness of layers of intermetallic phases  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  and  $\xi_1$  at unlimited intake of gallium and different duration of thermal annealing at  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ]

Для проведения расчетов при рентгеноспектральном анализе было определено распределение концентраций компонентов во всех интерметаллических слоях.

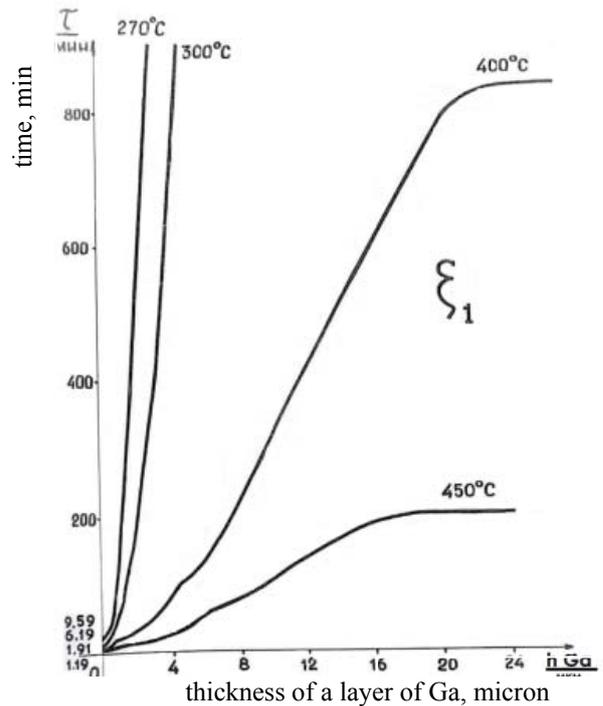
В соответствии с полученными результатами был проведен повторный расчёт диффузионных зон при неограниченном поступлении галлия для различных режимов изотермического отжига, при которых не проводились эксперименты. При этом было получено хорошее совпадение расчётных и экспериментальных данных (рис. 5).

Второй этап исследования включал гипотетические расчёты диффузионных зон паяных швов и интерметаллических покрытий при малых толщинах галлия с использованием параметров диффузии, полученных в условиях, когда галлий не истощался в процессах отжига.

После расчётов времени исчезновения жидкой фазы для различных температур и времени изотермического отжига был проведен расчёт изменения длительности инкубационного периода для фаз системы «медь–галлий», в частности, для фазы  $\xi_1$  (рис. 6).

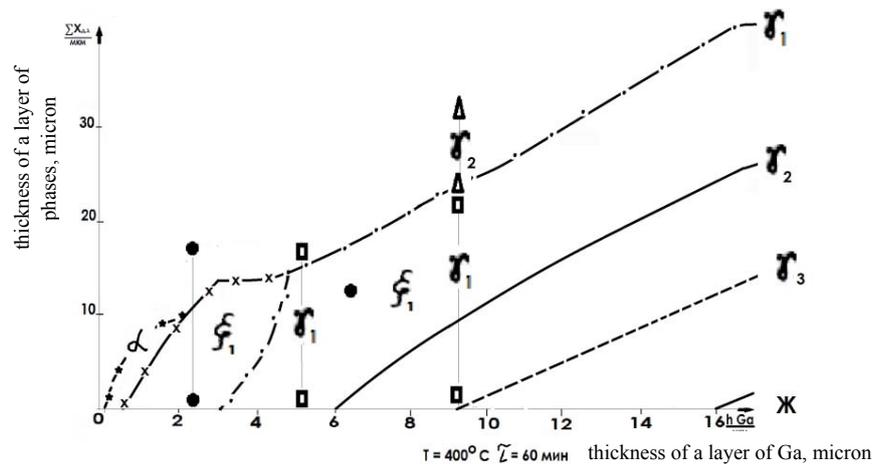
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Расчёт протяженности диффузионной зоны и ее фазового состава от толщины слоя галлия для паяных швов и диффузионных покрытий от температуры отжига был проведен для разных темпера-



**Рис. 6.** Расчётная зависимость инкубационного периода интерметаллической фазы  $\xi_1$  в системе «медь–галлий» от толщины слоя галлия для разных температур

[Fig. 6. The calculated dependence of the incubatory period of the intermetallic phase  $\xi_1$  in the copper-gallium system from gallium layer thickness for different temperatures]



**Рис. 7.** Пример расчёта протяженности диффузионной зоны и ее фазового состава (для интерметаллических фаз  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\xi_1$ ) от толщины слоя галлия для паяных швов и покрытий при разных температурно-временных режимах изотермического отжига (расчёт произведен для  $S$  толщины диффузионной зоны паяного шва)  
**[Fig. 7.** An example of calculation of extent of a diffusive zone and its phase structure (for intermetallic phases  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  and  $\xi_1$ ) from gallium layer thickness for soldered seams and coverings at different temperature and time modes of isothermal annealing (calculation is made for  $S$  thickness of a diffusive zone of the soldered seam)]

турно-временных режимов. На рис. 7 показан результат расчетов для времени отжига 60 мин при температуре 400 °С.

Экспериментальные данные, нанесенные на график зависимости толщины слоя фаз от толщины слоя галлия при  $T_{\text{отж}} = 400$  °С и  $\tau_{\text{от}} = 60$  мин, показали хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

На третьем этапе были проведены дополнительные эксперименты при толщинах слоя галлия от 3–4 до 18–20 мкм. При этом толщину галлия задавали созданием давления на образцы. После удаления излишков галлия и снятия давления, изотермический отжиг проводили в вакуумной термопечи при давлении  $10^{-1}$  атм.

На расчётные кривые наносили экспериментальные данные. Расчёт протяженности диффузионной зоны и ее фазового состава от толщины слоя галлия для паяных швов и диффузионных покрытий от температуры отжига (рис. 7) показал хорошее совпадение с экспериментальными данными.

По результатам расчётов, представленных на рис. 4–7, в дальнейшем, были определены технологические параметры пайки теплообменников, нанесения на их поверхность интерметаллических покрытий и изготовлены несколько изделий.

Сравнительный анализ данных, проведённый по литературным источникам, посвящённым исследованию диффузии в системе «медь-галлий»,

показал, что по данной тематике имеется значительное количество работ, например [17–20], но все они связаны с исследованием низкотемпературных галлиевых паст-припоев. В частности, в этих работах взаимодействие галлия с дисперсным медным порошком, как правило, исследовано при температурах  $< 250$  °С. В работе [19] (без учета влияния на процесс данного взаимодействия сферичности медных порошков [10] и длительности инкубационного периода [1, 2]) расчётным путём получен коэффициент диффузии для  $\Omega$ -фазы:

$$D = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{10300 \pm 200}{2kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Инкубационные периоды для фаз  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\xi_1$  при температурах 130–200 °С составляют от 5 до 500 часов. При этом при уменьшении толщины прослойки жидкого галлия инкубационный период  $\xi_1$ -фазы уменьшается. Количественной оценки параметров диффузии для фаз  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$  и  $\xi_1$  автор работы [19] не проводил.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена задача об изменении длительности инкубационных периодов для фаз, которые должны появиться в диффузионной зоне после истощения слоя компонента с меньшей температурой плавления для гипотетических двухкомпонентных многофазных систем. По известным параметрам диффузии, полученным при исследовании двухкомпо-

нентной многофазной системы при неограниченном поступлении компонентов, рассчитаны критическая толщина слоя компонента А, вызывающая это изменение, изменение длительности инкубационных периодов для разных ситуаций, фазовый состав и протяженность диффузионной зоны взаимодействующих компонентов А и В и определены технологические параметры, например, пайки теплообменников и нанесения на их поверхность интерметаллических покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молохина Л. А., Роголин В. Е., Филин С. А., Каплунов И. А. // *Журнал физической химии*, 2017, т. 91, № 9, с. 1468-1475. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453717090242>
2. Молохина Л. А., Роголин В. Е., Филин С. А., Каплунов И. А. // *Физика и химия обработки материалов*. 1986, № 1, р. 123.
3. Прокошкин Д. А. *Химические и термические методы обработки стали*. М.: -Л.: ОНТИ, 1938, с. 3–43.
4. Лариков Л. Н., Рябов В. Р., Фальченко В. М. *Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке*. М: Машиностроение, 1975, 192 с.
5. Бокштейн Б. С. *Диффузия в металлах*. М: Металлургия, 1978, 248 с.
6. Ширинян А. С. // *ФТТ*, 2010, т. 52, вып. 6, с. 1191–1198.
7. Рохлин Э. А. *Сварка*. Л.: Судостроение, Ленингр. отд. 1968, вып. 11, с. 99–107.
8. Гуревич Л. М., Трыков Ю. П., Арисова В. Н. и др. // *Известия ВолГТУ*, 2009, № 11 (59), Серия «Про-

блемы материаловедения сварки и прочности в машиностроении», с. 5–11.

9. Шморгун В. Г., Трыков Ю. П., Слаутин О. В., Богданов А. И., Битюцких А. Е. // *Известия ВолГТУ*, 2009, № 11 (59), Серия «Проблемы материаловедения сварки и прочности в машиностроении», с. 15–19.

10. Долгов Ю. С., Сидохин Ю. Ф. *Вопросы формирования паяного шва*. М.: Машиностроение, 1973, 138 с.

11. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. *Вопросы теории и технологии пайки*. Саратов, Из-во Саратовского университета, 1976, 248 с.

12. Рябов В. Р. *Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами*. Киев, Наукова думка, 1983, 264 с.

13. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. *Пайка металлов*. М.: Машиностроение, 1988, 376 с.

14. Рослякова Л. И., Росляков И. Н. // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2014, № 4 (112), с. 32.

15. Иванов С. Г., Гурьев М. А., Гурьев А. М. // *Актуальные проблемы в машиностроении*, 2015, № 2, с. 416–420.

16. Гусак А. М. Дис... канд. физ-мат. наук. Москва, 1982, 186 с.

17. Мерер Х. *Диффузия в твердых телах* / Пер. с англ. Долгопрудный, Интеллект, 2011, 536 с.

18. Тихомирова О. И. Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 1969, с. 176.

19. Казаков В. С. Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. URL: <http://www.disserscat.com/content/razrabotka-gallievyykh-past-pri-poev-dlya-nizkotemperaturnoi-paiki-mednykh-i-titanovykh-splavo>

20. Чуларис А. А., Михайлова М. М., Чумаченко Г. В. // *Вестник ДГТУ*. 2010, т. 10, № 2(45), с. 183–188. URL: <https://vestnik.donstu.ru/jour/article/view/961/956>

## FEATURES OF CALCULATION OF PARAMETERS OF DIFFUSION IN TWO-COMPONENT MULTIPHASE SYSTEMS AT “LIMITED” INTAKE OF THE COMPONENT WITH A SMALLER TEMPERATURE OF MELTING

© 2018 L. A. Molokhina<sup>1</sup>, S. A. Filin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kibalchich str., 2, corpus 4, apartment 86, 129164 Moscow, Russia  
e-mail: lara.molokhina@mail.ru

<sup>2</sup>Plekhanov Russian University of Economics, 36, Stremynny Lane, 117997 Moscow, Russia  
e-mail: Filin.SA@rea.ru

Received 31.08.2018

**Abstract.** Subject of research – process of the solution of a task on change of duration of the incubatory periods for phases which have to appear in a diffusive zone after the component layer with a smaller temperature of melting is exhausted, topic – identification of features of calculation of parameters of diffusion in two-component multiphase systems at “limited” intake of this component, the purpose

— to offer a way of the solution of a task on change of duration duration of the incubatory periods for phases which have to appear in a diffusive zone after the component layer with a smaller temperature of melting is exhausted.

**Methods and methodology.** Chemical and thermal methods of processing, in particular, method of diamond turning; a method of the smallest squares in a method of calculation of parameters of diffusion in two-component multiphase system.

**Results.** The method of calculation of parameters of diffusion in two-component multiphase systems at “limited” intake of a component with a smaller temperature of melting is offered. The dependence of thickness of a layer of this component in two-component multiphase system is constructed. Dynamics of growth of phases in this system from diffusion time is investigated. The dependence of the incubatory period of appearance of the subsequent phases from layer thickness of component with a smaller temperature of melting in two-component multiphase system. The example of the practical solution of a task on change of duration of the incubatory periods for phases in the copper-gallium system is given which have to appear in a diffusive zone after the component layer with a smaller temperature of melting is exhausted.

**Conclusions.** It is shown that in two-component multiphase system for each subsequent new phase there is a critical value of thickness of a layer of a component with a smaller temperature of melting. At a thickness, smaller critical value, a certain duration of process of annealing causes change of the incubatory period of these phases regardless of the fact that preceded it: component exhaustion with a smaller temperature of melting or dissolution of one of the previous phases.

**Keywords:** diffusion, phase, interphase border, multiphase system, isothermal annealing, mathematical model, component.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/637>

#### REFERENCES

1. Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., Filin S. A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 9, pp. 1635–1641. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024417090217>
2. Molokhina L. A., Rogalin V. E., Filin S. A., Kaplunov I. A. *Fizika i himiya obrabotki materialov*, 1986, no. 1, p. 123. (in Russ.)
3. Prokoshkin D. A. *Himicheskie i termicheskie metody obrabotki stali* [Chemical and Thermal Methods of Steel Working]. Moscow-Leningrad, ONTP Publ., 1938, pp. 3–43. (in Russ.)
4. Larikov L. N., Ryabov V. R., Fal'chenko V. M. *Diffuzionnye processy v tverdoj faze pri svarke* [Diffusive Processes in a Firm Phase When Welding]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975, 192 p. (in Russ.)
5. Bokstein B. S. *Diffuziya v metallah* [Diffusion in Metals]. Moscow, Metallurgy Publ., 1978, 248 p. (in Russ.)
6. Shirinyan A. S. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1267–1275. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783410060235>
7. Rohlin E. A. *Svarka* [Welding]. Leningrad, Sudostroenie. Leningr. otd. Publ., 1968, no. 11, pp. 99–107. (in Russ.)
8. Gurevich L. M., Trykov Yu. P., Arisova V. N., et al. *Izvestia VSTU*, 2009, no. 11 (59), Seriya «Problemy materialovedeniya svarki i prochnosti v mashinostroenii», pp. 5–11. (in Russ.)
9. Shmorgun V. G., Trykov Yu. P., Slautin O. V., Bogdanov A. I., Bityutskikh A. E. *Izvestia VSTU*, 2009, no. 11 (59), Seriya «Problemy materialovedeniya svarki i prochnosti v mashinostroenii», pp. 15–19. (in Russ.)
10. Dolgov Yu. S., Sidohin Yu. F. *Voprosy formirovaniya payanogo shva* [Questions of Formation of a Soldered Seam]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1973, 138 p. (in Russ.)
11. Lashko N. F., Lashko S. V. *Voprosy teorii i tehnologii pajki* [Questions of the Theory and Technology of Soldering]. Saratov, Iz-vo Saratovskogo universiteta Publ., 1976, 248 p. (in Russ.)
12. Ryabov V. R. *Svarka alyuminiya i ego splavov s drugimi metallami* [Welding of Aluminum and its Alloys With other Metals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1983, 264 p. (in Russ.)
13. Lashko N. F., Lashko S. V. *Pajka metallov* [Soldering of Metals]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988, 376 p. (in Russ.)
14. Roslyakova L. I., Roslyakov I. N. *Uprochnyayuschie tehnologii i pokrytiya*, 2014, no. 4 (112), p. 32. (in Russ.)
15. Ivanov S. G., Gur'ev M. A., Gur'ev A. M. *Aktual'nye problemy v mashinostroenii*, 2015, no. 2, pp. 416–420. (in Russ.)
16. Gusak A. M. Dis. kand. fiz-mat nauk. Moscow, 1982, 186 p. (in Russ.)
17. Mehrer H. *Diffusion in Solids*. Springer. 2007. 645 p.
18. Tihomirova O. I. Dis. kand. tehn. nauk. Moscow, 1969, p. 176. (in Russ.)

19. Kazakov V. S. Dis. kand. tehn. nauk. Krasnoyarsk, 2007. URL: <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-gallievyykh-past-pripoev-dlya-nizkotemperaturnoi-paiki-mednykh-i-titanovykh-splavo>. (in Russ.)

20. Chularis A. A., Mihajlova M. M., Chumachenko G. V. *Vestnik DGTU* [Vestnik of Don State Technical University], 2010, vol. 10, no. 2(45), pp. 183-188. Available at: <https://vestnik.donstu.ru/jour/article/view/961/956> (in Russ.)

---

*Молохина Лариса Аркадьевна* – к. т. н., ул. Кибальчича, д. 2, корп. 4, кв. 86, Москва, Россия; тел.: +7 (985) 9962052, e-mail: [lara.molokhina@mail.ru](mailto:lara.molokhina@mail.ru)

*Филин Сергей Александрович* – д. э. н., к. т. н., доцент, профессор, Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия; тел.: +7 (926) 8122737, e-mail: [Filin.SA@rea.ru](mailto:Filin.SA@rea.ru)

*Larisa A. Molokhina* – Cand. Sci. (Eng.), Kibalchich str., 2, corpus 4, apartment 86, Moscow, Russia; tel.: +7 (985) 9962052, e-mail: [lara.molokhina@mail.ru](mailto:lara.molokhina@mail.ru)

*Sergey A. Filin* – Dr. Sci. (Econ.), Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Professor, Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia; tel.: +7 (926) 8122737, e-mail: [Filin.SA@rea.ru](mailto:Filin.SA@rea.ru)

## АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ С ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

© 2018 П. В. Орлов<sup>1</sup>, Д. Н. Коротаев<sup>1</sup>, С. Н. Несов<sup>2</sup>, П. М. Корусенко<sup>2,3</sup>, С. Н. Поворознюк<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, пр. Мира, 5, 644080 Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, пр. К. Маркса, 15, 644024 Омск, Россия

<sup>3</sup>Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, 644050 Омск, Россия  
e-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2018

**Аннотация.** С применением экспериментальных методов анализа исследованы морфология, элементный состав и химическое состояние элементов покрытий на основе нитрида титана, формируемых методом конденсации с ионной бомбардировкой. Установлено, что покрытия с различным временем формирования обладают достаточно близким химическим составом и содержат нитрид (TiN), оксинитрид ( $TiN_xO_{1-x}$ ), оксид ( $TiO_x$ ), карбид титана (TiC). Однако с увеличением времени формирования в покрытиях наблюдается повышение доли углерода, входящего в состав карбида титана. На основе анализа состава покрытий, полученных при различной длительности формирования, а также данных об изменении состава покрытий по глубине предложена возможная динамика внедрения и диффузии примесей (углерода и кислорода) в процессе формирования покрытий.

**Ключевые слова:** нитрид титана, покрытие, конденсация с ионной бомбардировкой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ионное травление.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/638>

### ВВЕДЕНИЕ

Упрочняющие и защитные покрытия на основе нитрида титана, получаемые вакуумными ионно-плазменными методами, широко используются в мировой промышленности. Большой научно-практический интерес к пленкам TiN вызван уникальным сочетанием их свойств: высокие значения показателей твердости и упругости, температуростойкости и химической инертности [1–3]. Традиционно для формирования покрытий из нитрида титана применяют магнетронное распыление и метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) [4, 5]. Преимуществом метода КИБ является высокая адгезия покрытия к подложке за счет достаточно высокой энергии ионов в процессе предварительной очистки и скорость формирования покрытий. К недостаткам данного метода относят вероятность образования капельной фазы металлического титана, снижающей механические характеристики покрытий. При всей привлекательности упрочняющих и защитных покрытий на основе фаз внед-

рения необходимость надежного получения покрытий TiN с заданными свойствами осложняется рядом проблем. Одна из них связана с тем, что фазы внедрения переходных металлов IV группы обладают широкими областями гомогенности и относятся к нестехиометрическим соединениям [6]. Варьирование параметров нанесения покрытий приводит к образованию фаз внедрения нестехиометрического состава, оказывающего сильное влияние на свойства материала покрытия. Помимо этого существенное влияние на элементный и фазовый состав и, соответственно, свойства формируемых покрытий оказывают остаточные газы, содержащие углерод и кислород, которые помимо основного рабочего газа, присутствуют в вакуумной камере. Конденсируясь на поверхности, они вследствие повышенных температур, сопровождающих процессы диффузии и фазообразования, приводят к изменению распределения фазового состава по глубине формируемого покрытия. В связи с этим представляется важным анализ изменения

состава и химического состояния элементов покрытий, нанесённых с различными параметрами, с применением комбинации методов, обладающих различной локальностью по глубине. Для этих целей весьма эффективным является использование рентгеновских методов, в частности, рентгенофотоэлектронной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В настоящей работе для анализа морфологии, структуры и состава покрытий на основе нитрида титана, полученных с использованием метода конденсации с ионной бомбардировкой при варьировании времени нанесения, были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy – SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX). Исследование химического состояния элементов было проведено с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования покрытий нитрида титана была использована установка ННВ-6.6. В качестве подложек были выбраны пластины из твердого сплава ВК-8 с шероховатостью не более 1.25 мкм. При формировании покрытий использовался катод из металлического титана с включением металлического алюминия, наличие которого снижает вероятность образования капельной фазы металлического титана в покрытии [7]. Перед нанесением покрытий производилась предварительная ионная очистка подложек подачей высокого напряжения ~900–1000 В при давлении в камере  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  Торр. При этом в процессе предварительной очистки происходит нагрев образцов до температур ~450–550 °С и активация их поверхности за счет формирования структурных дефектов. Формирование покрытий проводилось в атмосфере сухого азота при давлении в камере  $\sim 2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$  Торр. Ток дугового разряда составлял ~100–110 А, а напряжение на подложке составляло ~200–220 В. Время формирования покрытий составляло 15, 35 и 50 минут.

Анализ морфологии и структуры покрытий был выполнен с использованием метода SEM на электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск). Регистрация изображений осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, с пространственным разрешением 10 мкм. EDX анализ был осуществлен на микроскопе JEOL JSM

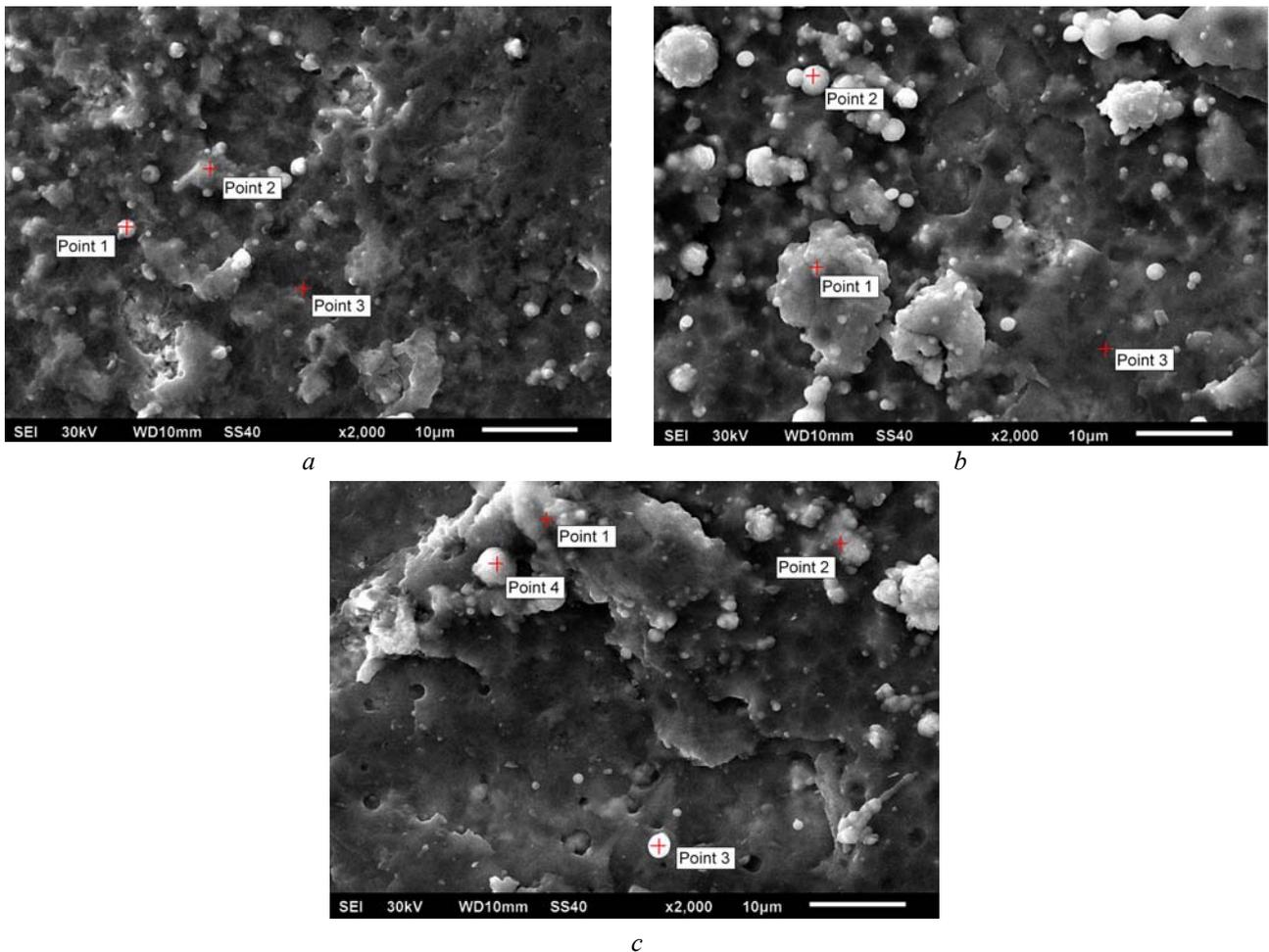
6610 LV с использованием приставки INCA-350 Oxford Instruments. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял ~1.5 мкм, а глубина анализа до ~2–3 мкм.

Изучение состава и химического состояния покрытий было осуществлено с использованием метода XPS на аналитическом комплексе Surface Science Center (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al-анодом с энергией линии Al равной 1486.6 эВ. XPS спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-9}$  Торр) с использованием анализатора типа двухкаскадного цилиндрического зеркала MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~5 мм, мощность источника 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло 0.2 эВ, обзорных спектров – 1.2 эВ и было постоянно во всем диапазоне измеряемых энергий. Глубина анализа данным методом составляла ~1–3 нм. Для получения информации о составе и химическом состоянии элементов покрытий в приповерхностной области образцов был использован послойный XPS анализ, который проводился непосредственно в камере спектрометра. Слой покрытия стравливался пучком ионов аргона со средней энергией 3 кэВ при давлении в камере спектрометра  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  Торр. Скорость травления покрытий составляла ~1–2 нм/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Морфология покрытий

На рис. 1 приведены SEM изображения покрытий, полученных при различном времени формирования. Как видно (рис. 1) покрытия обладают достаточно близкой текстурой поверхности: наблюдается наличие кратеров и возвышенностей, а также кластеров сферической формы. Сравнение изображений рис. 1а, б, в показывает, что покрытие с максимальным временем формирования имеет более гладкую поверхность и наименьшее количество сферических кластеров. Элементный EDX анализ показал наличие в составе покрытий титана, кислорода, азота, углерода, алюминия и элементов, принадлежащих подложке (вольфрама, кобальта и углерода). Присутствие кислорода и углерода, по-видимому, связано с их наличием в остаточной атмосфере камеры установки при формировании покрытий. Наличие небольшого количества железа, вероятно, обусловлено технологическими особенностями формирования покрытий, в частности, распылением стальных конструктивных элементов установки ННВ-6.6. В табл. 1 приведены суммарные значения азота



**Рис. 1.** SEM изображения покрытий, полученных при различном времени формирования:  
*a* – 15 мин; *b* – 35 мин; *c* – 50 мин

**[Fig. 1.** SEM images of coatings obtained at different formation times: *a* – 15 min; *b* – 35 min; *c* – 50 min]

и кислорода. Это связано с близкими значениями энергий рентгеновских квантов, эмитируемых с *K*-уровней азота и кислорода, что затрудняет корректное определение их концентрации. Как видно из табл. 1, концентрация элементов подложки значительно снижается с увеличением времени формирования покрытия, что связано с увеличением толщины покрытия. Из данных EDX видно, что среднее значение концентрации титана и азота с кислородом во всех покрытиях имеет близкое значение и составляет ~27–29 и ~46–48 ат. % соответственно. Это свидетельствует о достаточно равномерном составе покрытий, обладающих различной толщиной. Кроме этого, результаты количественного EDX анализа, полученные непосредственно с участков поверхности, содержащих сферические кластеры (рис. 1*a* (point 1), *b* (point 2), *c* (points 3, 4)), показывают, что концентрация азота и кислорода практически не отличается от их концентрации на участках, не содержащих указанные кластеры. Следо-

вательно, данные кластеры не являются капельной фазой металлического титана.

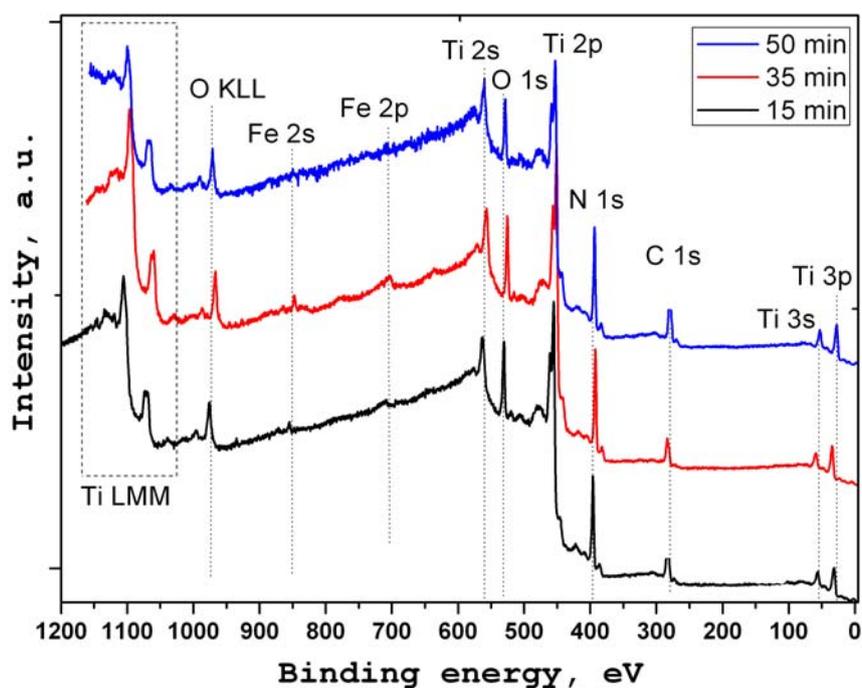
#### Состав и химическое состояние покрытий

На рис. 2 приведены обзорные XPS спектры для покрытий с различным временем формирования. В спектрах (рис. 2) наблюдаются линии титана: оже-переход Ti LMM (в диапазоне энергий связи ~1100–900 эВ), Ti 2*s* (~555 эВ), Ti 2*p* (~455 эВ), Ti 3*s* (~57 эВ) и Ti 3*p* (~57 эВ); кислорода: оже-переход O KLL (~970 эВ), O 1*s* (~530 эВ); азота: N 1*s* (~400 эВ); углерода: C 1*s* (~285 эВ); железа: Fe 2*s* (~848 эВ) и Fe 2*p* (~710 эВ). При этом фотоэлектронные линии Al не наблюдаются ввиду низкого значения сечения фотоионизации для Al 2*p* уровня при использовании возбуждающего излучения с энергией 1486.6 эВ, а также его низкой концентрацией в покрытиях.

Количественный состав покрытий, определенный из обзорных XPS спектров, приведен в табл. 2. Как видно из табл. 2, для всех покрытий наблюда-

**Таблица 1.** Состав покрытий, полученных при различном времени формирования, по данным EDX  
**[Table 1.** Composition of coatings obtained at different formation times, according to EDX]

№ точки [№ point]	Концентрация, ат. % [Concentration, at. %]						
	[C]	[N]+[O]	[Al]	[Ti]	[Co]	[W]	[Fe]
15 минут [15 min]							
1	16.9	44.4	1.5	31.5	0.5	5.1	0.1
2	15.6	48.8	0.8	28.2	1.5	5.0	0.1
3	19.5	46.8	0.6	25.3	2.6	5.1	0.1
Среднее значение [Mean]	17.3	46.7	1.0	28.3	1.5	5.1	0.1
35 минут [35 min]							
1	27.0	49.9	0.7	21.5	0.2	0.7	0.0
2	17.0	52.9	0.8	29.1	0.0	0.2	0.0
3	21.5	41.6	0.4	32.6	0.5	3.4	0.0
Среднее значение [Mean]	21.8	48.1	0.6	27.7	0.3	1.5	0.0
50 минут [50 min]							
1	26.2	50.8	0.5	22.3	0.1	0.1	0
2	23.8	41.4	0.4	34.2	0.0	0.2	0
3	21.9	49.9	0.4	27.5	0.1	0.2	0
4	24.1	45.0	0.8	30.0	0.0	0.1	0
Среднее значение [Mean]	22.7	46.8	0.6	28.5	0.3	1.1	0



**Рис. 2.** Обзорные XPS спектры для покрытий, полученных при различном времени формирования  
**[Fig. 2.** Survey XPS spectra for coatings obtained at different formation times]

**Таблица 2.** Состав покрытий, полученных при различном времени формирования, по данным XPS  
**[Table 2.** Composition of coatings obtained at different formation times, according to XPS]

№ точки [№ point]	Концентрация, ат. % [Concentration, at. %]				
	[Ti]	[N]	[O]	[C]	[Fe]
15 минут [15 min]					
1	31.3	27.0	14.7	25.9	1.1
2	31.6	26.6	14.3	26.7	0.8
3	31.1	25.9	14.3	27.7	1.0
Среднее значение [Mean]	31.3	26.5	14.4	26.8	1.0
35 минут [35 min]					
1	35.8	27.3	16.5	18.7	1.7
2	35.4	27.1	16.9	19.6	1.0
3	35.4	27.0	16.9	19.2	1.5
Среднее значение [Mean]	35.5	27.1	16.8	19.2	1.4
50 минут [50 min]					
1	35.4	28.5	13.3	22.0	0.8
2	35.2	28.0	13.0	22.2	1.6
3	35.6	28.1	13.3	22.0	1.0
Среднее значение [Mean]	35.4	28.2	13.2	22.1	1.1

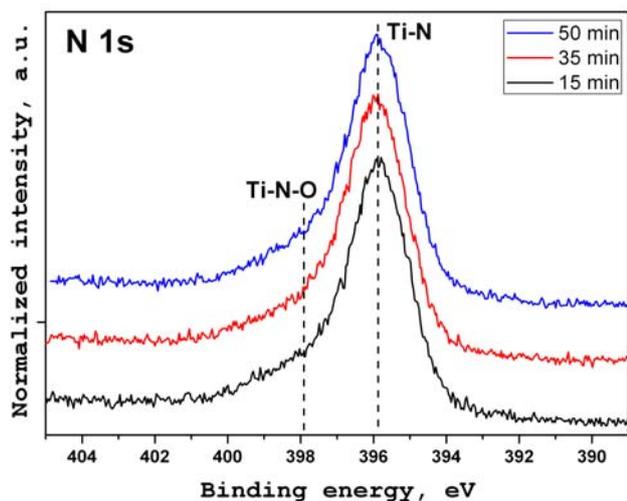
ется незначительный разброс значений концентраций элементов в различных точках поверхности. Это свидетельствует о достаточно однородном составе покрытий по площади. Высокая концентрация кислорода и углерода позволяет предполагать наличие оксинитридов и карбидов титана в составе покрытий. При этом содержание основных элементов и примесей (Ti, N, O, C) в покрытиях по данным XPS (табл. 2) достаточно хорошо согласуются с данными EDX анализа (табл. 1), несмотря на значительное различие глубины зондирования этих методов. Это может свидетельствовать о том, что состав покрытий является гомогенным по глубине.

Анализ химического состояния элементов покрытий: азота, кислорода, углерода и титана проводился по спектрам основных линий N 1s, O 1s, C 1s и Ti 2p.

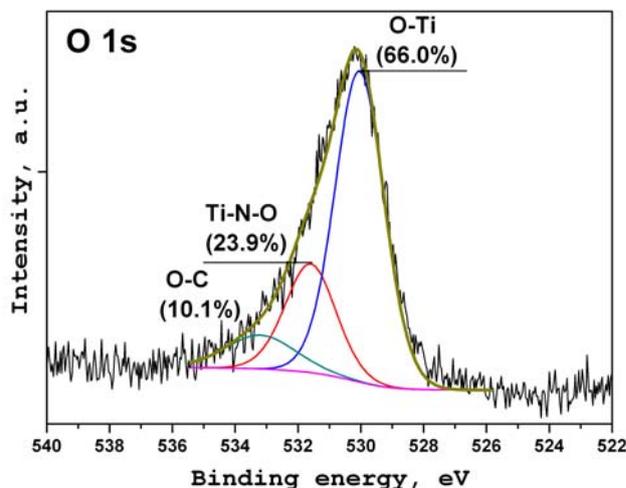
На рис. 3а приведены XPS спектры азота для покрытий с различным временем формирования. Как видно (рис. 3а) положение основного максимума N 1s линии для всех вариантов покрытий совпадает и составляет ~396 эВ, что соответствует азоту химически связанному с титаном в нитриде титана [8]. Состояния в высокоэнергетической области спектра N 1s в диапазоне энергий связи ~397–

399 эВ позволяют предположить наличие атомов азота в связи с титаном и кислородом, что может свидетельствовать о присутствии оксинитридов титана в составе покрытий. Результаты разложения спектров N 1s показали (рис. 3b), что максимум высокоэнергетического компонента расположен на энергии ~397.8 эВ, что соответствует азоту в составе оксинитридов титана ( $TiN_xO_{1-x}$ ) [8, 9]. Соотношение интегральных площадей компонентов, отвечающих азоту в составе TiN и  $TiN_xO_{1-x}$  для всех вариантов покрытий, имеют близкие значения. Доля азота в TiN составляет ~80 %, доля азота в  $TiN_xO_{1-x}$  ~20 %.

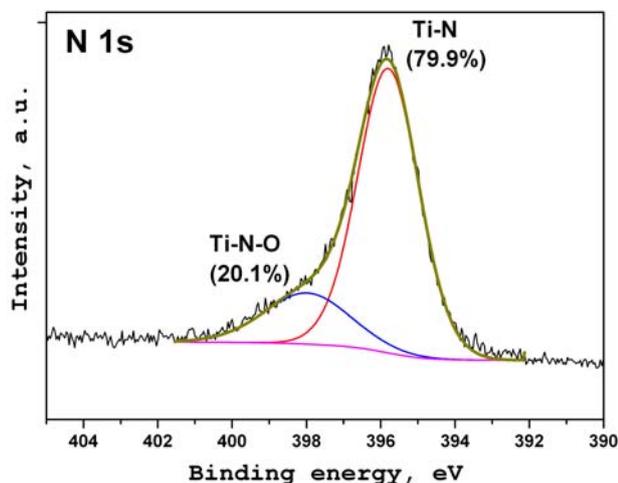
Детальный анализ линии O 1s кислорода с разложением на компоненты подтверждает присутствие оксинитридов титана ( $TiN_xO_{1-x}$ ) в покрытиях (рис. 4). Анализ полученных спектров показал (рис. 4), что кислород в покрытиях присутствует в трех различных химических состояниях. Компонент спектра с максимумом на энергии связи ~530 эВ отвечает кислороду, входящему в состав оксида титана ( $TiO_2$ ) [9–11]. Компонент с максимумом на энергиях связи ~531.6 эВ соответствует кислороду в составе оксинитридов титана ( $TiN_xO_{1-x}$ ) [9–11]. Высокоэнергетический компонент спектра (энергия связи ~533 эВ) отвечает кислороду, химически



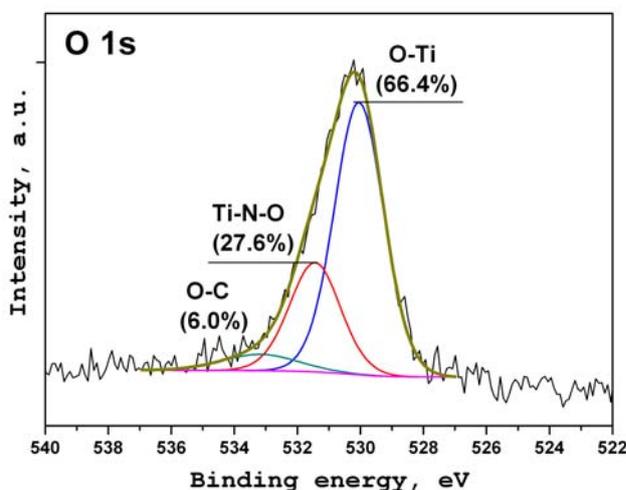
*a*



*a*



*b*



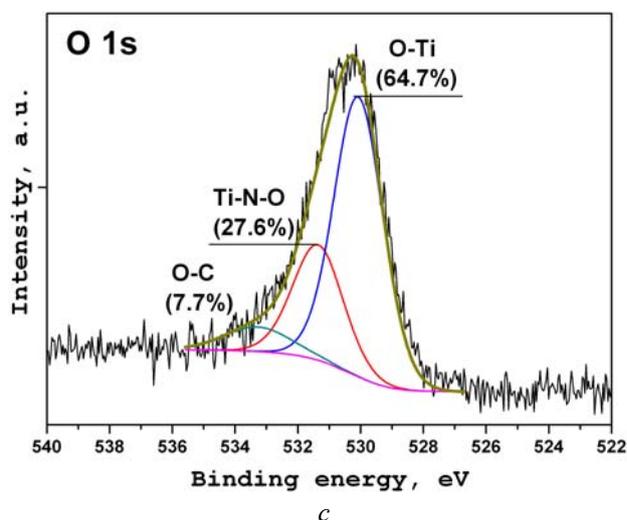
*b*

**Рис. 3.** *a* – XPS спектры азота N 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования и *b* – спектр азота с разложением на компоненты для покрытия (35 мин)

[Fig. 3. *a* – XPS spectra of nitrogen N 1s for coatings obtained at different formation times and *b* – nitrogen spectrum with decomposition into components for coating with formation time 35 min]

связанному с углеродом в составе C–O и C=O [11, 12]. Наличие углерод-кислородных химических связей может быть обусловлено частичным окислением углерода.

Как видно из рис. 4 компоненты спектров кислорода для всех вариантов покрытий имеют близкое значение относительной подынтегральной площади. Наименьшее значение кислорода в составе оксида титана наблюдается для покрытия, сформированного при 50 минутах. Этот результат хорошо согласуется с данными количественного XPS анализа, который показал наимень-



*c*

**Рис. 4.** XPS спектры кислорода O 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования: *a* – 15 мин; *b* – 35 мин; *c* – 50 мин

[Fig. 4. XPS spectra of oxygen O 1s for coatings obtained at different formation times: *a* – 15 min; *b* – 35 min; *c* – 50 min]

шую концентрацию кислорода в составе данного образца (табл. 2).

На рис. 5 представлены XPS спектры остовой линии углерода C 1s покрытий с различным временем формирования. Форма спектров позволяет говорить, что углерод присутствует в покрытиях в трех химически неэквивалентных состояниях. Разложение спектров на составляющие позволило определить положения максимумов и относительных интегральных площадей компонентов спектров углерода (рис. 5*b, c, d*). Наиболее интенсивный компонент спектров углерода на энергии связи ~284.6 эВ отвечает углероду, входящему в состав C-C/C=C/C-H химических связей [13]. Наиболее вероятно, что данный углерод присутству-

ет в виде аморфных включений. Компонент спектра с максимумом на энергии связи ~281.7 эВ отвечает углероду, химически связанному с титаном (карбиды титана TiC) [14]. Компонент с максимумом на энергии связи ~287.4 эВ отвечает углероду, химически связанному с кислородом [15]. Из рис. 5 видно, что с увеличением времени формирования покрытия наблюдается рост относительной интенсивности компонента, отвечающего углероду в составе карбидов титана. Результаты разложения показали, что относительное содержание карбидов титана для покрытий, сформированных при 15 и 50 минутах, различается практически в два раза.

В процессе формирования покрытий углерод осаждается на их поверхность из остаточной атмос-

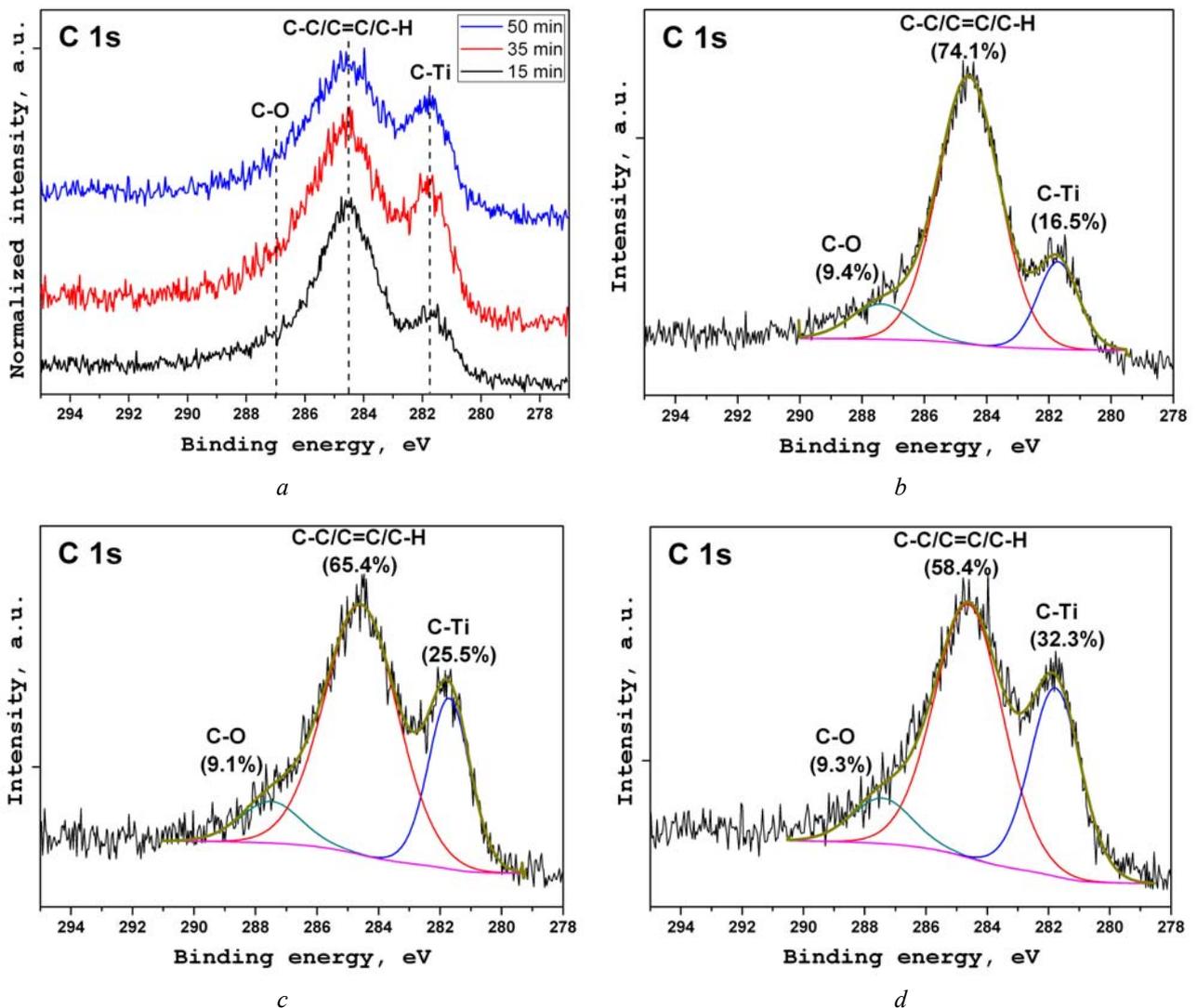


Рис. 5. *a* – XPS спектры C 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования; *b, c* и *d* – XPS спектры углерода с разложением на компоненты для покрытий, полученных при различном времени формирования: 15, 35 и 50 мин соответственно

Fig. 5. *a* – XPS spectra of C 1s for coatings obtained at different formation times; *b, c* and *d* – XPS spectra of carbon with decomposition into components for coatings obtained at different formation times: 15, 35 and 50 min, respectively]

феры камеры установки. При этом формирование зародышей фазы карбида титана в зернах нитрида титана протекает по диффузионному механизму, который включает этап образования твердых растворов углерода с постепенным замещением атомов азота атомами углерода. Таким образом, образование карбидов титана, главным образом, определяется температурой и длительностью процесса. Следовательно, наблюдаемое в нашем случае увеличение относительного содержания карбида титана при увеличении времени формирования покрытия является закономерным.

На рис. 6а приведены спектры Ti 2p покрытий с различным временем формирования и спектр естественного металлического титана с естественным поверхностным оксидом, который был использован для определения энергетических положений титана в металлическом и окисленном состояниях. Измеренное положение для металлического титана (Ti<sup>0</sup>) составляет 453.8 эВ, для высшего оксида титана (Ti<sup>4+</sup>) – 458.6 эВ. Как видно из рис. 6, основные максимумы в спектрах Ti 2p покрытий локализованы на энергиях связи ~455 эВ (Ti 2p<sub>3/2</sub>) и ~461 эВ (Ti 2p<sub>1/2</sub>), которые соответствуют нитриду титана [16]. Однако наличие протяженного плеча в высокоэнергетической области спектра указывает на присутствие титана в различном химическом окружении. Состояния на энергии связи ~457 и ~458 эВ отвечают титану в составе оксинитрида и оксида соответственно [17]. Наличие состояний в низкоэнергетической области спектра на энергии

связи ~454 эВ связано с присутствием карбидов титана [18]. Сравнение спектров покрытий показало, что их форма и энергетические положения основных максимумов практически совпадают. Это позволяет говорить о достаточно близком химическом окружении титана в покрытиях, сформированных при различном времени. Согласно результатам разложения линий N 1s, O 1s и C 1s состав покрытий отличается, главным образом, относительным содержанием карбидов титана. Учитывая, что концентрация углерода, входящего в состав карбидов титана, составляет от 4 до 7 ат. %, то вклад титана, химически связанного с углеродом, в общую интенсивность линии является незначительным. Этим и объясняется идентичность форм спектров титана для покрытий с различным временем формирования.

На рис. 6б приведен спектр титана для покрытия, сформированного при 35 минутах, с разложением. Спектр хорошо аппроксимируется с использованием четырех дублетных компонентов, отвечающих титану в составе нитрида, оксинитрида, карбида и оксида. Как видно, наибольшее количество титана присутствует в составе TiN (45.6 %) и TiN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> (29.8 %). При этом интегральная площадь компонентов, отвечающих титану в TiC и TiO<sub>2-y</sub>, существенно ниже и составляет 13.2 и 11.4 % соответственно. Результаты данного разложения полностью согласуются с анализом химического состояния углерода, азота и кислорода, а также с данными количественного XPS анализа

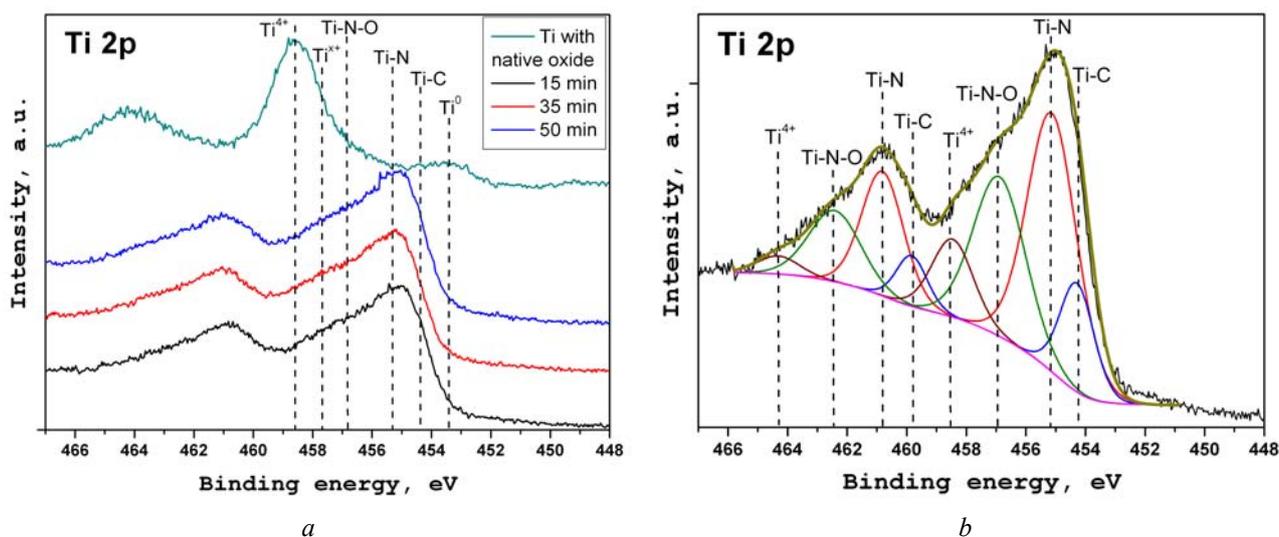


Рис. 6. а – XPS спектры Ti 2p покрытий, сформированных при различном времени, и спектр металлической пластинки титана с естественным оксидом; б – XPS спектр Ti 2p покрытия (35 мин) с разложением на компоненты [Fig. 6. a – XPS spectra of Ti 2p coatings formed at different formation times and the spectrum of a titanium with a native oxide; b – XPS spectrum of the Ti 2p coating (35 min) with decomposition into components]

(рис. 3–5, табл. 2). Детальный анализ спектров Ti 2p покрытий позволил полностью исключить наличие титана в металлическом состоянии. Таким образом, формирование капельной фазы титана в покрытиях при указанных параметрах получения можно полностью исключить.

Для исследования химического состояния элементов по глубине был использован образец с покрытием, сформированным при минимальном времени (15 минут). На рис. 7а приведены спектры Ti 2p до и после ионного травления. Как видно, с увеличением времени травления наблюдается рост интенсивности состояний на энергии связи ~458 эВ, отвечающих титану в составе TiO<sub>2-y</sub>, TiN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> и снижение интенсивности состояний, отвечающих TiN. После 1720 минут травления интенсивность данных компонентов начинает превалировать над интенсивностью компонента TiN. Анализ спектров N 1s (рис. 7b) подтверждает постепенное повышение доли оксинитридов при увеличении времени

травления покрытия. На это указывает тенденция роста значения параметра полной ширины на полувысоте (Full-width half-maximum – FWHM) с 2.05 до 2.59 эВ, что обусловлено увеличением интенсивности состояний, отвечающих TiN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> (~397.8 эВ). Из полученных результатов следует, что образование оксинитридов и оксидов титана наиболее интенсивно протекает на начальных этапах формирования покрытия за счет более низких температур образования этих соединений относительно температур образования нитридов титана [19]. При этом источником кислорода, по-видимому, является остаточная атмосфера в реакционной камере.

Анализ спектров углерода (рис. 8), зарегистрированных после травления, показал, что с увеличением времени травления наблюдается значительное снижение концентрации углерода в покрытии. При этом соотношение интенсивности состояний, соответствующих аморфному углероду (C–C/C=C/C–H) и состояниям углерода в составе карби-

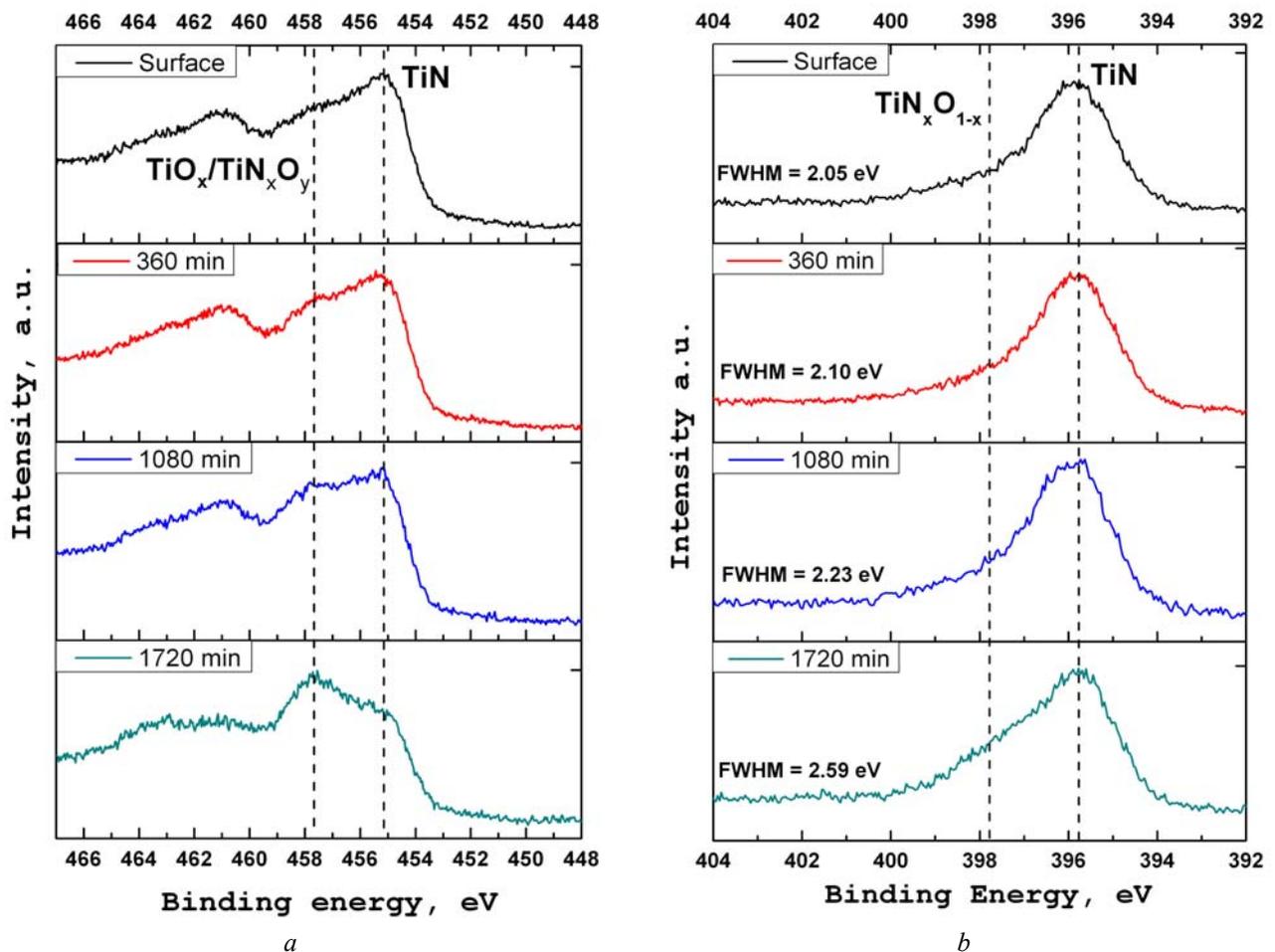


Рис. 7. XPS спектры Ti 2p и N 1s, зарегистрированные после различного времени травления, для покрытия (15 мин)

[Fig. 7. XPS spectra Ti 2p and N 1s, registered after different etching time, for coating with formation time 15 min]

дов титана, изменяется не однозначно. Как видно из рис. 8, увеличение доли карбидов титана наблюдается при увеличении времени травления до 1080 минут включительно. При последующем травлении доля химических TiC связей существенно снижается. Тенденция снижения общей концентрации углерода и роста доли углерода в TiC с увеличением расстояния от поверхности покрытия, предположительно, указывает на то, что диффузия углерода происходит от поверхности в глубь покрытия. При этом слой с высоким содержанием карбидов титана будет являться эффективным барьером для дальнейшей диффузии углерода на глубину [20]. Вероятно, поэтому после достижения максимума доли углерода в составе TiC после 1080 минут травления наблюдается значительное снижение общей концентрации углерода и доли углерода химически связанного с титаном.

Следует отметить, что при длительных временах травления ионами аргона с энергией в несколько кэВ может происходить перераспределение атомов углерода, кислорода и азота в изучаемых слоях поверхности, что связано с селективностью распыления атомов и внедрением атомов отдачи. Это, в частности, может приводить к внедрению поверхностного углерода в состав основного материала. Однако, в нашем случае, с увеличением времени травления наблюдается постепенный рост доли углерода в составе карбида титана, который, как известно, формируется при достаточно высоких температурах [21]. Поэтому, формирование карбида титана вследствие ионно-стимулированной диффузии маловероятно. В случае ионного травления оксинитрида титана можно предполагать некоторую селективность распыления атомов азота и кислорода. Однако незначительное различие атомной массы и энергии связи данных элементов с титаном [22] позволяет говорить, что различие скорости распыления азота и кислорода при ионном травлении не оказывает значительного влияния на результаты анализа состава покрытия по глубине.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов SEM, EDX и XPS проведено исследование морфологии, состава и химического состояния элементов покрытий на основе нитрида титана, сформированных методом конденсации с ионной бомбардировкой при различном времени. Исследовано изменение состава покрытий по глубине с использованием послойного XPS анализа. Установлено, что покрытия с различным временем формирования обладают доста-

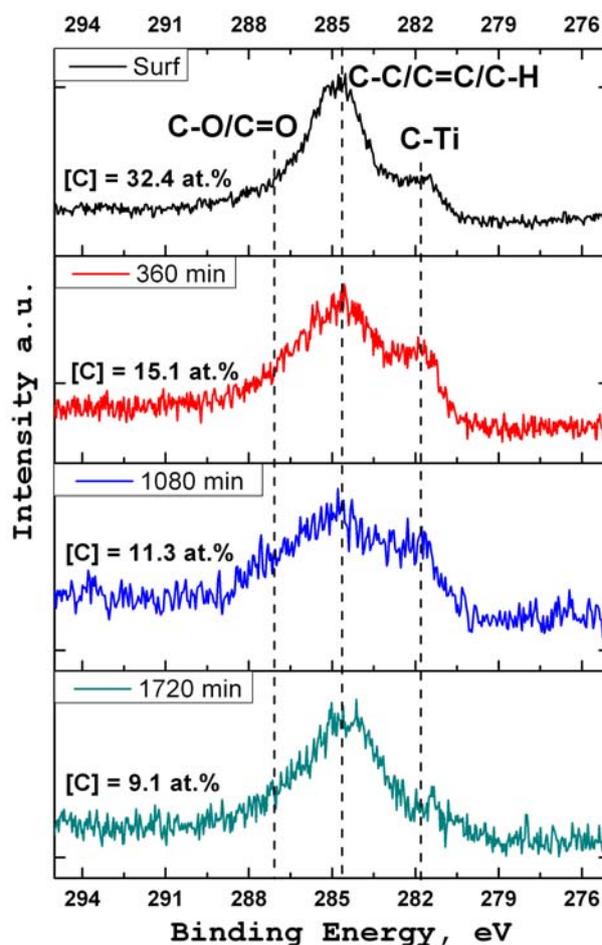


Рис. 8. XPS спектры C 1s, зарегистрированные после различного времени травления, для покрытия (15 мин) [Fig. 8. XPS spectra C 1s, registered after different etching time, for coating with formation time 15 min]

точно близким химическим составом и содержат нитрид, оксинитрид, оксид, карбид титана. Наибольшее количество титана находится в составе нитрида (~40 %) и оксинитрида (~30 %). Остальная доля приходится на оксиды и карбиды титана. Проведенный анализ показал, что содержание углерода, входящего в состав карбидов титана, прямо пропорционально времени формирования покрытий и увеличивается с ~4 до ~7 ат. % для покрытий, сформированных при 15 и 50 минутах соответственно. При этом присутствие титана в металлическом состоянии в покрытиях не обнаружено. Это указывает на то, что в процессе формирования покрытий не происходит образования капельной фазы металлического титана. Проведенный послойный XPS анализ показал, что покрытия обладают неравномерным составом по глубине. Установлено, что с увеличением расстояния от поверхности наблюдается снижение доли нитрида титана

и рост доли оксинитридов, оксидов и карбидов титана. На основе полученных данных предположена динамика диффузии углерода, кислорода и образования карбидов, оксинитридов и оксидов титана в процессе формирования покрытий.

Авторы выражают благодарность К. Е. Ивлеву за проведение исследования образцов методом SEM, а также руководству ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для исследования образцов методами SEM и EDX.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, проект № 11.11760.2018/11.12.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев Ю. Н., Михневич К. С., Кривобоков В. П., Сиделёв Д. В., Киселева Д. В., Новиков В. А. // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2014, т. 16, № 4-3, с. 672–676.
2. Fortuna S. V., Sharkeev Y. P., Perry A. J., Matosian J. N., Shulepov I. A. // *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 512–517. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01438-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01438-3)
3. Хамдохов А. З., Тешев Р. Ш., Хамдохов З. М., Хамдохов Э. З., Калажиков З. Х., Калажиков Х. Х. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2015, № 7, с. 61–65.
4. Jafari A., Ghoranneviss Z., Elahi A. S., Ghoranneviss M., N. F. Yazdi, Rezaei A. // *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, Article ID 373847, pp. 1–6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/373847>
5. Кривобоков В. П., Сочуггов Н. С., Соловьев А. А. *Плазменные покрытия (свойства и применение)*. Томск, Издательство Томского политехнического университета, 2011, 136 с.
6. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. *Фазы внедрения*. М.: Наука, 1977, 240 с.
7. Гончаров В. С. *Методы упрочнения конструкционных материалов. Функциональные покрытия: электронное учебное пособие*. Тольятти, Изд-во ТГУ, 2017, с. 205.
8. Chan M., Lu F. // *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 5006–5009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.100>
9. Morales M., Cucatti S., Acuna J. J. S., Zagonel L. F., Antonin O., Hugon M. C., Marsot N., Bouchet-Fabre B., Minea T., Alvarez F. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013 vol. 46 Article ID 155308, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155308>
10. Mohan L., Anandan C., Rajendran N. // *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 41763–41771. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA05818J>
11. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildeev N. A., Nesov S. N., Ponomareva I. V., Sokolov D. V., Korusenko P. M. // *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1876, Article ID 020063, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4998883>
12. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2017, vol. 410, pp. 222–229. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
13. Dao V., Hoa N. T. Q., Larina L. L., Leed J., Choi H. // *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 12237–12244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03219A>
14. Shah S. A., Habib T., Gao H., Gao P., Sun W., Green M. J., Radovic M. // *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 400–403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC07733A>
15. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Поворознюк С. Н., Смирнов Д. А. // *ФТТ*, 2017, № 10, с. 2006–2010. DOI: [10.21883/FTT.2017.10.44972.126](https://doi.org/10.21883/FTT.2017.10.44972.126)
16. Jaeger D., Patscheider J. // *Surface Science Spectra*, 2013, vol. 20, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1116/11.20121107>
17. Lin M. C., Chen M.-J., Chang L.-S. // *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 7242–7245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.058>
18. Nakatsuka O., Hisada K., Oida S., Sakai A., Zaima S. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 55, iss. 6S3, Article ID 06JE02, p. 06JE02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.55.06je02>
19. Lütjering G., Williams J. C. *Titanium*. Heidelberg, Springer Berlin, 2003, 442 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71398-2>
20. Замулаева Е. И., Левашов Е. А., Свиридова Т. А., Швындина Н. В., Петржик М. И. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2013, № 3, с. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-73-81>
21. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S., Pu Y. // *Materials*, 2017, vol. 10, Article 1007, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10091007>
22. Farhadizadeh A. R., Amadeh A. A., Ghomi H. // *Communications in Theoretical Physics*, 2017, vol. 68, pp. 678–686. DOI: <https://doi.org/10.1088/0253-6102/68/5/678>

## ANALYSIS OF MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF COATINGS BASED ON TITANIUM NITRIDE FORMED BY CONDENSATION METHOD WITH ION BOMBARDING

© 2018 P. V. Orlov<sup>1</sup>, D. N. Korotaev<sup>1</sup>, S. N. Nesov<sup>2</sup>, P. M. Korusenko<sup>2,3</sup>, S. N. Povoroznyuk<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Siberian State Automobile and Highway University, 5, Mira ave., 644080 Omsk, Russia

<sup>2</sup>Omsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 15, Karl Marx ave., 644040 Omsk, Russia

<sup>3</sup>Omsk State Technical University, 11, Mira ave., 644050 Omsk, Russia

e-mail: nesov55@mail.ru

Received 28.08.2018

**Abstract.** The main objective of this paper was to study the morphology, composition and chemical state of coatings based on titanium nitride obtained using the condensation method with ion bombardment. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyse the structure and composition of the coatings produced at different formation times.

It was determined that coatings formed at different times still have a sufficiently close chemical composition and contain titanium nitride (TiN), titanium oxynitride ( $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ ), titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ) and titanium carbide (TiC). The paper demonstrates that the increase in the formation time of coatings leads to a decrease in the proportion of carbon in the amorphous state and an increase in the fraction of carbon which is a part of titanium carbides. In the composition of coatings formed in 15 and 50 minutes, the fraction of carbon chemically bonded to titanium differs by a factor of two.

The XPS analysis with the  $\text{Ar}^+$  ion sputtering showed that the coatings have an uneven distribution of elements in depth. It is demonstrated that with the increase in etching time, a significant decrease in the total carbon concentration in the coating is observed. At the same time, the proportion of carbon chemically bonded to titanium increases. It was also found that the TiN decreases, while the amount of  $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$  and  $\text{TiO}_x$  increases. Basing on the data obtained, we propose descriptions for the dynamics of diffusion of carbon and oxygen and the formation of carbides, oxynitrides, and titanium oxides during the formation of coatings.

**Keywords:** titanium nitride, coating, condensation with ion bombardment, CIB, X-ray photoelectron spectroscopy, ion sputtering.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/638>

### ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Ivlev K. E. for conducting the SEM study of the samples using the SEM method, as well as to the management of the Omsk Scientific Center SB RAS for providing the equipment for studying the samples using the SEM and EDX methods.

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a state task, project No. 11.11760.2018 / 11.12.

### REFERENCES

1. Yur'ev Yu. N., Mikhnevich K. S., Krivobokov V. P., Sidelyov D. V., Kiseleva D. V., Novikov V. A. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2014, vol. 16, no. 4–3, pp. 672–676. (in Russ.)
2. Fortuna S. V., Sharkeev Y. P., Perry A. J., Matosian J. N., Shulepov I. A. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 512–517. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01438-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01438-3)
3. Khamdokhov A. Z., Teshev R. Sh., Khamdokhov Z. M., Khamdokhov Eh. Z., Kalazhokov Z. Kh., Kalazhokov Kh. Kh. *Poverkhnost'. rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2015, vol. 9, iss. 4, pp. 710–714 DOI: <https://doi.org/10.1134/s1027451015040096>
4. Jafari A., Ghoranneviss Z., Elahi A. S., M. Ghoranneviss, N. F. Yazdi, Rezaei A. *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, Article ID 373847, pp. 1–6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/373847>
5. Krivobokov V. P., Sochugov N. S., Solov'ev A. A. *Plazmennye pokrytiya (svoystva i primeneniye)* [Plasma Coatings (Properties and Applications)]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011, 136 p. (in Russ.)
6. Andrievskij R. A., Umanskij Ya. S. *Fazy vnedreniya* [Intercalation Phases]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 240 p. (in Russ.)
7. Goncharov V. S. *Metody uprochneniya konstruktivnykh materialov. Funktsional'nye pokrytiya: ehlektronnoe uchebnoe posobie* [Methods of hardening structural materials. Functional coatings: electronic textbook]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 240 p. (in Russ.)

- als. Functional Coverage: e-textbook.]. Tolyatti, TSU Publ., 2017, 205 p. (in Russ.)
8. Chan M., Lu F. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 5006–5009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.100>
9. Morales M., Cucatti S., Acuna J. J. S., Zagonel L. F., Antonin O., Hugon M. C., Marsot N., Bouchet-Fabre B., Minea T., Alvarez F. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013 vol. 46 Article ID 155308, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155308>
10. Mohan L., Anandan C., Rajendran N. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 41763–41771. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA05818J>
11. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildeev N. A., Nesov S. N., Ponomareva I. V., Sokolov D. V., Korusenko P. M. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1876, Article ID 020063, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4998883>
12. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2017, vol. 410, pp. 222–229. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
13. Dao V., Hoa N. T. Q., Larina L. L., Leed J., Choi H. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 12237–12244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03219A>
14. Shah S. A., Habib T., Gao H., Gao P., Sun W., Green M. J., Radovic M. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 400–403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC07733A>
15. Nesov S. N., Korusenko P. M., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Smirnov D. A. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, iss. 10, pp 2030–2035. DOI <https://doi.org/10.1134/S1063783417100286>
16. Jaeger D., Patscheider J. *Surface Science Spectra*, 2013, vol. 20, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1116/11.20121107>
17. Lin M. C., Chen M.-J., Chang L.-S. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 7242–7245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.058>
18. Nakatsuka O., Hisada K., Oida S., Sakai A., Zaima S. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 55, iss. 6S3, Article ID 06JE02, p. 06JE02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.55.06je02>
19. Lütjering G., Williams J.C. *Titanium*. Heidelberg, Springer Berlin, 2003, 442 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71398-2>
20. Zamulaeva E. I., Levashov E. A., Sviridova T. A., Shvyndina N. V., Petrzhik M. I. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya* *Izvestiya Vuzov [Universities Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings]*, 2013, no. 3, pp. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-73-81> (in Russ.)
21. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S., Pu Y. *Materials*, 2017, vol. 10, Article 1007, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10091007>
22. Farhadizadeh A. R., Amadeh A. A., Ghomi H. *Communications in Theoretical Physics*, 2017, vol. 68, pp. 678–686. DOI: <https://doi.org/10.1088/0253-6102/68/5/678>

*Орлов Павел Викторович* – к. т. н., в. н. с. Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета (СИБАДИ), Омск, Россия; тел.: +7 (3812) 650145, e-mail: [orlov-pv@mail.ru](mailto:orlov-pv@mail.ru)

*Коротаев Дмитрий Николаевич* – д. т. н., доцент, профессор Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета (СИБАДИ), Омск, Россия; тел.: +7 (3812) 729979, e-mail: [korotaevd99@mail.ru](mailto:korotaevd99@mail.ru)

*Несов Сергей Николаевич* – к. ф.-м. н., м. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН), Омск, Россия; тел.: +7 (913) 6639018, e-mail: [nesov55@mail.ru](mailto:nesov55@mail.ru)

*Корусенко Петр Михайлович* – к. ф.-м. н., м. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН), доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета, Омск, Россия; тел.: +7 (983) 6214220, e-mail: [korusenko@obisp.oscsbras.ru](mailto:korusenko@obisp.oscsbras.ru)

*Pavel V. Orlov* – Cand. Sci. (Tech.), Lead Researcher of Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia; tel.: +7 (3812) 650145, e-mail: [orlov-pv@mail.ru](mailto:orlov-pv@mail.ru)

*Dmitry N. Korotaev* – Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor, Professor of Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia; tel.: +7 (3812) 729979, [korotaevd99@mail.ru](mailto:korotaevd99@mail.ru)

*Sergey N. Nesov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher, Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia; tel.: +7 (913) 6639018, e-mail: [nesov55@mail.ru](mailto:nesov55@mail.ru)

*Petr M. Korusenko* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS; Associate Professor of the Department of “Mechanical Engineering and Materials Science” of the Omsk State Technical University, Omsk, Russia; tel.: +7 (983) 6214220, e-mail: [korusenko@obisp.oscsbras.ru](mailto:korusenko@obisp.oscsbras.ru)

Поворознок Сергей Николаевич – к. т. н., доцент, с. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета, Омск, Россия; тел.: +7 (913) 1422386, e-mail: povorozn@obisp.oscsbras.ru

*Sergey N. Povoroznyuk* – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Senior Researcher of the Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS; Associate Professor of the Department of “Mechanical Engineering and Materials Science” of the Omsk State Technical University, Omsk, Russia; tel.: +7 (913) 1422386, e-mail: povorozn@obisp.oscsbras.ru

## РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФОРА В МОНОАРСЕНИДЕ ОЛОВА

© 2018 Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Е. Н. Зинченко, С. В. Якунин

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.08.2018

**Аннотация.** Для выяснения конфигурации области гомогенности твердого раствора фосфора в моноарсениде олова методом рентгенофазового анализа были исследованы отожженные при температуре 753 К сплавы, принадлежащие политермическим сечениям  $\text{SnAs-Sn}_4\text{P}_3$ ,  $\text{SnAs-Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$ ,  $\text{SnAs-SnP}_3$ ,  $\text{SnAs-P}$  тройной системы  $\text{Sn-As-P}$ . Установлено, что область существования твердых растворов на основе  $\text{SnAs}$  имеет асимметричную форму, смещенную в сторону избытка летучих компонентов, причем максимальная растворимость фосфора (30–40 мол. %) отвечает направлению политермического сечения  $\text{SnAs-SnP}_3$ . Сам моноарсенид олова обладает заметной областью гомогенности, о чем свидетельствует разница параметров решетки образцов, чей состав был приближен к противоположным границам области гомогенного существования фазы путем отжига в контакте через паровую фазу с гетерогенными смесями составов  $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$  и  $\text{Sn}_{0.535}\text{As}_{0.465}$ .

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердые растворы, система  $\text{Sn-As-P}$ .

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$  и твердых растворов на их основе, являющихся перспективными материалами для изготовления молекулярных контейнеров, электродов литий-ионных аккумуляторов и других устройств для преобразования и хранения энергии [1–3]. В тройных системах с анионным замещением, в частности  $\text{Ge-As-P}$ ,  $\text{Si-As-P}$ , существуют широкие области твердофазной растворимости [4]. В системе  $\text{Sn-As-P}$  установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов  $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_4\text{P}_3$  ( $\alpha$ -твердый раствор) [5], а также существование твердых растворов на основе моноарсенида олова ( $\beta$ -твердые растворы) и фосфида  $\text{SnP}_3$  ( $\gamma$ -твердые растворы) [6]. Растворимость фосфора в моноарсениде олова будет зависеть от того, в виде индивидуального простого вещества или в виде какого-либо из фосфидов олова вводится легирующий компонент.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании конфигурации области существования твердых растворов фосфора в моноарсениде олова.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сплавов осуществляли однократным методом, используя фосфор ОСЧ–9–5, олово

марки ОВЧ-000 и мышьяк ОСЧ-9-5, очищенный от оксидов сублимацией в вакууме. Для гомогенизации образцов и приведения системы в состояние, близкое к равновесному, образцы отжигали при температуре 753 К в течение 120 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии  $\Theta$ – $\Theta$  с фокусировкой по Бреггу–Брентано; использовалась рентгеновская трубка с медным анодом,  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 0.1541$  нм;  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 2}) = 0.1544$  нм; шаг съемки  $0.04^\circ$ , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  нм.

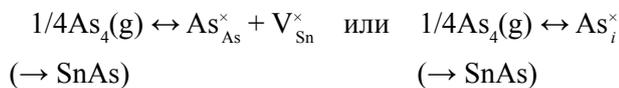
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системе  $\text{Sn-As}$  существуют две промежуточные фазы: моноарсенид олова, плавящийся конгруэнтно при температуре 868 К, и арсенид состава  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ , разлагающийся перитектически при температуре 860.8 К [7]. В работе [8] была определена область гомогенности фазы  $\text{Sn}_4\text{As}_3$  шириной ~ 3 мол. % (отклонение от стехиометрии в сторону избытка олова), данные о растворимости компонентов в  $\text{SnAs}$  в литературе отсутствуют. Для оценки того, насколько изменение состава внутри области гомогенности  $\text{SnAs}$  влияет на величину параметра решетки, был проведен следующий эксперимент.

Полученный однотемпературным синтезом образец SnAs был разделен на две части. Одну часть помещали в ампулу с эвтектической смесью (SnAs + As) состава  $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$  таким образом, чтобы исключить непосредственный контакт твердых фаз. Другую часть образца помещали аналогичным образом в ампулу с гетерофазной смесью (SnAs +  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ ) состава  $\text{Sn}_{0.535}\text{As}_{0.465}$ . Обе ампулы вакуумировали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  гПа и выдерживали при температуре 823 К в изотермическом участке печи в течение 100 часов для установления равновесия через паровую фазу, после чего проводили рентгенофазовый анализ образцов моноарсенида олова.

По данным РФА, представленным в табл. 1, межплоскостные расстояния, а также рассчитанные параметры кубической решетки образцов SnAs, состав которых путем отжига с гетерофазными смесями был приближен к противоположным границам области гомогенности, заметно отличаются.

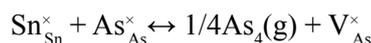
При установлении равновесия моноарсенида олова с гетерофазной смесью (SnAs + As) состав фазы SnAs должен соответствовать границе области гомогенности со стороны избыточного содержания мышьяка. Избыток мышьяка приводит к отклонению от стехиометрии, причем можно рассмотреть две схемы его вхождения в решетку кристалла:



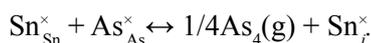
Моноарсенид олова характеризуется гранецентрированной кубической решеткой, при этом на

элементарную ячейку приходится 4 атома, а коэффициент компактности составляет 74 %, т. е. решетка является плотноупакованной. В такой структуре два типа междоузлий – октаэдрические и менее просторные тетраэдрические. Размер октаэдрического междоузлия можно оценить как радиус сферы, вписанной в октаэдр  $r_{\text{окт}} = b\sqrt{6}/6 = 0.41b$ , где  $b$  – ребро октаэдра. Значение  $b$  связано с величиной ребра куба как  $b = (r_{\text{Sn}} + r_{\text{As}}) / \sqrt{2}$ . Для радиусов олова  $r_{\text{Sn}} = 0.141$  нм и  $r_{\text{As}} = 0.125$  нм [9] можно получить значение  $r_{\text{окт}} = 0.077$  нм. Это значительно меньшая величина по сравнению с радиусом мышьяка, поэтому образование твердого раствора внедрения маловероятно. В этом случае следует предположить, что основными дефектами будут вакансии олова.

Отжиг образца SnAs в контакте через паровую фазу с гетерофазной смесью (SnAs +  $\text{Sn}_4\text{As}_3$ ), напротив, должен приводить к обеднению сплава летучим компонентом:



или



Учитывая представленные выше значения радиуса олова и размера междоузлия, очевидно, что в этом случае также следует ожидать формирования твердого раствора вычитания.

Известно, что вакансии в кристалле создают поля растяжения, причем в случае больших по размерам вакансий олова это должно приводить к увеличению межатомных расстояний. В случае вакан-

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния ( $d$ , Å) и параметр решетки ( $a$ , Å) образцов моноарсенида олова, отожженных в контакте через паровую фазу со сплавами  $\text{Sn}_{0.535}\text{As}_{0.465}$  и  $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$

[Table 1. The interplanar spacings ( $d$ , Å) and the lattice parameter ( $a$ , Å) of tin monoarsenide samples annealed in contact through the vapor phase with  $\text{Sn}_{0.535}\text{As}_{0.465}$  and  $\text{Sn}_{0.39}\text{As}_{0.61}$  alloys]

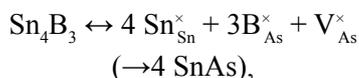
SnAs (ICDD PDF2)		$d_{\text{SnAs}}$	
hkl	$d_{\text{SnAs}}$	после отжига со смесью (SnAs + As) [after annealing with a mixture (SnAs + As)]	после отжига со смесью (SnAs + $\text{Sn}_4\text{As}_3$ ) [after annealing with a mixture (SnAs + $\text{Sn}_4\text{As}_3$ )]
111	3.3060	3.30818	3.30627
200	2.8620	2.86348	2.86243
220	2.0240	2.02399	2.02362
311	1.7260	1.72706	1.72587
222	1.6520	1.65261	1.65218
400	1.4310	1.43116	1.43112
331	1.3129	1.31304	1.31430
420	1.2800	1.27974	1.27977
Параметр решетки, $a$ [Lattice parameter, $a$ ]	5.72415	5.72570 +/- 0.0003	5.72489 +/- 0.0002

сий мышьяка с меньшим радиусом изменение параметра решетки будет менее значительным. Можно отметить, что значения межзатомного расстояния и параметра решетки образца с меньшим содержанием мышьяка близки к характеристикам, приводимым для моноарсенида олова в [10], что неудивительно, поскольку получение образца с максимальным содержанием мышьяка требует контроля давления пара. Сплавление стехиометрических количеств компонентов без поддержания определенного давления пара мышьяка всегда будет приводить к обеднению мышьяком и смещению состава в сторону большего содержания олова.

Таким образом, моноарсенид олова, скорее всего, обладает достаточно протяженной областью гомогенности, однако, чтобы «привязаться» к концентрационной шкале необходимы дополнительные исследования.

В тройной системе Sn–As–P за счет растворения фосфора в моноарсениде олова формируется трехкомпонентный твердый раствор ( $\beta$ ). Конфигурация и протяженность области гомогенности этой фазы должны изменяться в зависимости от направления разреза, по которому идет легирование. Для выяснения максимальной растворимости фосфора в моноарсениде олова были исследованы сплавы, принадлежащие политермическим разрезам SnAs–Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, SnAs–Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub>, SnAs–SnP<sub>3</sub>, SnAs–P.

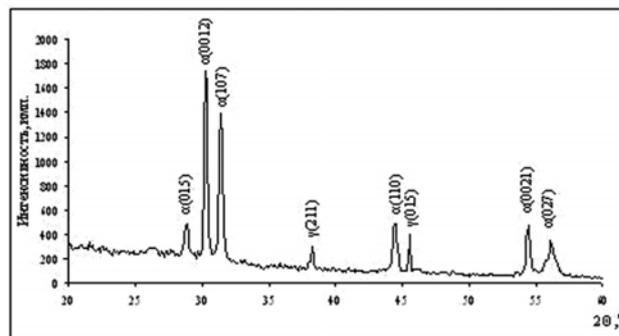
При исследовании разреза SnAs–Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> рефлексы  $\beta$ -твердого раствора были обнаружены на дифрактограммах сплавов, содержащих до 60 мол. % Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>. С учетом формирования непрерывного твердого раствора (Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> легирование моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> должно сопровождаться формированием вакансий мышьяка, и состав моноарсенида олова должен смещаться к границе области гомогенности со стороны олова:



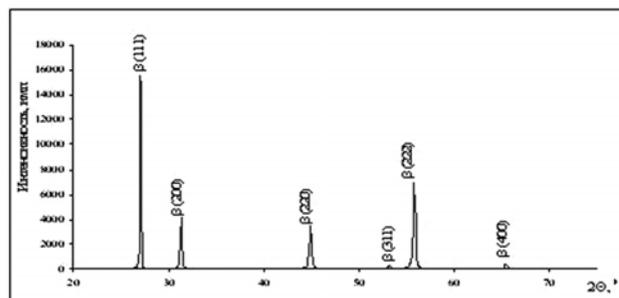
где B – P или As.

На рис. 1а представлена дифрактограмма образца, отвечающего этому разрезу, с содержанием моноарсенида олова 95 мол. %. Помимо рефлексов SnAs, смещенных в сторону больших углов, регистрируются пики  $\alpha$ -твердого раствора, то есть сплав является гетерофазным. Таким образом, растворимость фосфора в моноарсениде олова по направлению разреза SnAs–Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> составляет менее 5 мол. %.

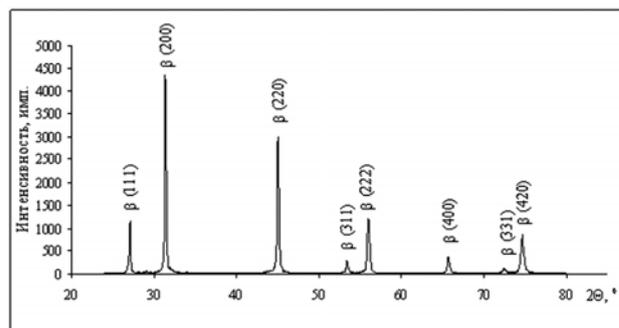
При вхождении фосфора в решетку SnAs в направлении разреза SnAs–Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub> (в сплаве Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub> соотношение количеств олова и фосфора



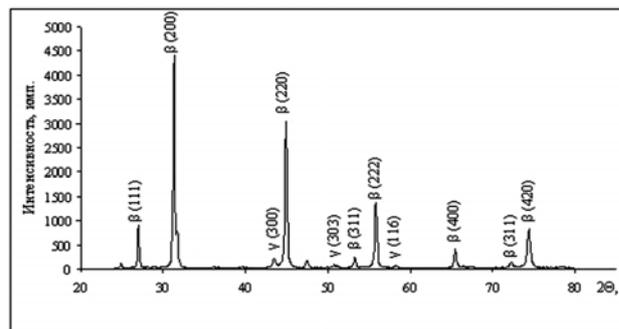
a



b



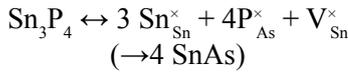
c



d

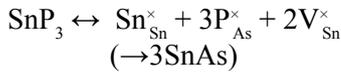
**Рис. 1.** Дифрактограммы сплавов:  
 a – (SnAs)<sub>0.95</sub>(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>; b – (SnAs)<sub>0.9</sub>(Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub>)<sub>0.1</sub>;  
 c – (SnAs)<sub>0.7</sub>(SnP<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>; d – (SnAs)<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>  
**[Fig. 1.** X-ray powder diffraction patterns of alloys:  
 a – (SnAs)<sub>0.95</sub>(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>; b – (SnAs)<sub>0.9</sub>(Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub>)<sub>0.1</sub>;  
 c – (SnAs)<sub>0.7</sub>(SnP<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>; d – (SnAs)<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>

составляет 3:4) должно наблюдаться смещение области гомогенности в сторону недостатка олова:



Как следует из данных представленных на рис. 1b, сплав с содержанием 90 мол. % SnAs является однородным, то есть растворимость фосфора в SnAs вдоль разреза SnAs–Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub> больше по сравнению с предыдущим разрезом. С уменьшением молярной доли моноарсенида олова до 85 мол.% сплав становится гетерофазным, на дифрактограмме появляются рефлексы, отвечающие присутствию α-твердого раствора.

Наибольшее отклонение от стехиометрического состава в сторону недостатка олова наблюдается при вхождении фосфора в решетку SnAs в направлении разреза SnAs–SnP<sub>3</sub>:



Этому направлению отвечает и наибольшая протяженность области гомогенности: сплав, содержащий 70 мол. % SnAs, является однородным, на его дифрактограмме фиксируются линии арсенида олова, смещенные в сторону больших углов (рис. 1c).

Введение фосфора в виде индивидуального вещества должно способствовать формированию вакансий олова:

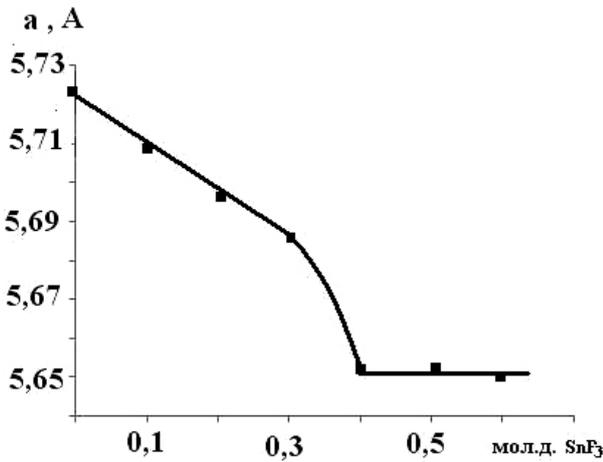
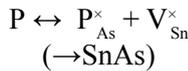


Рис. 2. Параметр решетки β-твердого раствора в зависимости от состава сплавов политермического сечения SnAs–SnP<sub>3</sub>

[Fig. 2. Lattice parameter of a β-solid solution depending on the composition of alloys of the polythermal section SnAs – SnP<sub>3</sub>]

Однако в этом случае, как видно из приведенного квазихимического уравнения, отклонение от стехиометрии в сторону недостатка олова уменьшается. На рис. 1d представлена дифрактограмма сплава (SnAs)<sub>0.9</sub>P<sub>0.1</sub>, где наряду с линиями β-твердого раствора наблюдаются рефлексы фосфида олова SnP<sub>3</sub>, смещенные в сторону меньших углов, что свидетельствует о формировании твердого раствора на основе этой фазы (γ).

Исследование сплавов разреза SnAs–SnP<sub>3</sub> методом рентгенофазового анализа позволило оценить межплоскостные расстояния для β-твердого раствора, присутствующего в сплавах, и вычислить на их основе значения параметра решетки. Концентрационная зависимость параметра решетки достаточно сложная: при концентрациях фосфида олова до 30 мол. % параметр a плавно уменьшается, а затем изменяется крайне незначительно (рис. 2). Для начального участка характер зависимости линейный и описывается уравнением  $a = -0.0012 \times + 5.7222$  ( $R = 0.9877$ ).

Согласно схеме фазовых равновесий в системе Sn–As–P, предложенной в нашей работе [11], твердый раствор на основе моноарсенида олова участвует в трех четырехфазных равновесиях, причем эвтектическое равновесие  $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$  реализуется при температуре 818 К. По значению параметра решетки для гетерофазных сплавов (с содержанием фосфида олова 60 и 50 мол. %, рис. 2) можно оценить, что в четырехфазном равновесии участвует твердый раствор на основе моноарсени-

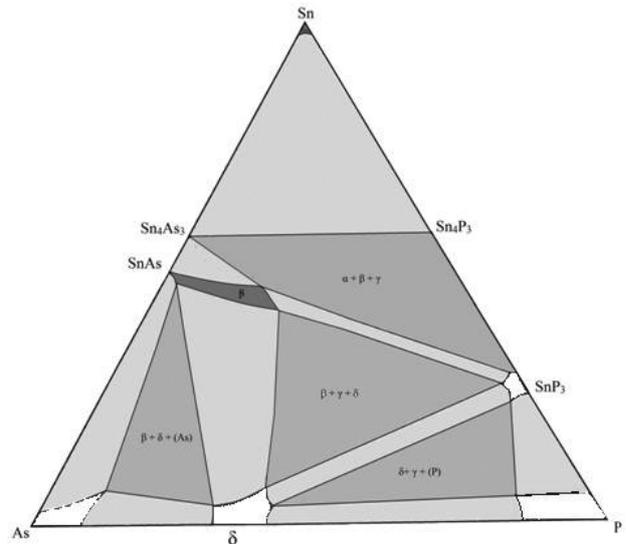


Рис. 3. Схема фазового субсолидусного разграничения фазовой диаграммы системы Sn–As–P

[Fig. 3. The scheme of the phase subsolidus separation of the phase diagram of the Sn–As–P system]

да олова, в котором около 40 % мышьяка замещено на атомы фосфора.

На рис. 3 приведена схема фазового субсолидусного разграничения фазовой диаграммы системы Sn–As–P, на которой выделена область гомогенности твердых растворов фосфора в моноарсениде олова. Из представленной схемы видно, что область существования твердых растворов на основе моноарсенида олова имеет асимметричную форму, смещенную в сторону избытка летучих компонентов, причем максимальная растворимость фосфора отвечает направлению политермического сечения SnAs–SnP<sub>3</sub>.

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Sugata Ray, et al. // *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, № 7, pp. 3756–3762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.012>
2. Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., et al. // *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, № 5, pp. 630–639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>
3. Shevelkov A. V. // *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, p. 977. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B924863N>
4. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд. МФТИ, 2000, 160 с.
5. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. // *Журн. неорганической химии*, 2013, т. 58, № 9, с. 1242–1245. DOI: <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X13090201>
6. Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Наумов А. В., Проскурина Е. Ю. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармацевтика*, 2017, № 3, с. 30–36. <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf>
7. Gokcen N. A. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, № 3, pp. 271–273. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03029298>
8. Вдовина Т. З., Медведева З. С. // *Журн. неорганической химии*, 1974, т. 19, № 8, с. 2257–2260.
9. Эмсли Дж. *Элементы*. Пер. с англ., М.: Мир, 1993, 256 с.
10. Картоотека дифракции на порошках Международного центра дифракционных данных (ICDD PDF2), 2012.
11. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Тарасова Л. А., Проскурина Е. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 3, с. 408–416. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218>

## SOLUBILITY OF PHOSPHORUS IN TIN MONOARSENIDE

© 2017 G. V. Semenova, T. P. Sushkova, E. N. Zinchenko, S. V. Yakunin

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

Received 28.08.2018

**Abstract.** The Sn – As – P system is characterized by the presence of unlimited solid solutions (Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (α-phase) and solid solutions based on tin monoarsenide (β-solid solutions) and SnP<sub>3</sub> phosphide (γ-solid solutions). The solubility of phosphorus in SnAs depends not only on temperature, but also on the direction of the polythermal cross section, i.e. from that in the form of an individual simple substance or in the form of any of the tin phosphides, the doping component is introduced. In the present work, the configuration of the region of existence of solid solutions of phosphorus in tin monoarsenide was investigated. Alloys of SnAs – Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>:SnAs – Sn<sub>0.43</sub>P<sub>0.57</sub>: SnAs – SnP<sub>3</sub> and SnAs – P polythermal sections, annealed at 753 K, were studied by X-ray phase analysis, the concentration range of the existence of a homogeneous solid solution was established, the parameters of the crystal structure were determined. The construction of quasi-chemical schemes for the doping of tin monoarsenide showed that with the introduction of SnP<sub>3</sub>, the greatest deviation from stoichiometry towards the lack of tin is observed. The highest solubility of phosphorus, reaching 30 mol % corresponds to this cut. Thus, the region of existence of solid solutions based on tin monoarsenide has an asymmetric shape shifted toward an excess of volatile components, and the maximum solubility of phosphorus corresponds to the direction of the polythermal section SnAs – SnP<sub>3</sub>. Taking into account the phase equilibrium scheme of the Sn – As – P ternary system and the obtained data on the configuration of the region of existence of homogeneous solid solutions of phosphorus in the tin monoarsenide, a phase subsolidus demarcation scheme of the phase diagram of this system was carried out.

**Keywords:** phase equilibria, solid solutions, Sn – As – P system.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>

## ACKNOWLEDGMENTS

*The research results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University*

## REFERENCES

1. Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Sugata Ray, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, no. 7, pp. 3756-3762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.012>
2. Kovnir K. A., Kolen'ko Y. V., Baranov A. I., et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, no. 5, pp. 630-639. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>
3. Shevelkov A. V. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, p. 977. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B924863N>
4. Semenova G. V., Goncharov E. G. *Solid Solutions Involving Elements of the Fifth Group*. Moscow, MFTI Publ., 2000, 160 p. (in Russ.)
5. Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 9, pp. 1112–1114. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023613090192>
6. Sushkova T. P., Semenova G. V., Naumov A. V., Proskurina E. Yu. *Bulletin of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2017, no. 3, pp. 30-36. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2017/03/2017-03-05.pdf> (in Russ.)
7. Gokcen N. A. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, no. 3, pp. 271-273. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03029298>
8. Vdovina T. Z., Medvedeva Z. S. *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 1974, vol. 19, no. 8, pp. 2257–2260. (in Russ.)
9. Emsley J. *Elements. Second Edition*. Oxford University Press, Oxford, 1991.
10. Powder Diffraction File for the International Diffraction Data Center (ICDD PDF2), 2012.
11. Semenova G.V., Sushkova T.P., Tarasova L.A., Proskurina E.Yu. // *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 408–416. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218> (in Russ.)

*Семенова Галина Владимировна* – д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208610, e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

*Сушкова Татьяна Павловна* — к. х. н., доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (473) 2208610, e-mail: [sushtp@yandex.ru](mailto:sushtp@yandex.ru)

*Зинченко Елена Николаевна* — инженер ЦКПНО ВГУ, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(919) 1875774, e-mail: [zinchenko@vsu.ru](mailto:zinchenko@vsu.ru)

*Якунин Сергей Викторович* — студент – магистрант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (915) 5456094, e-mail: [sergey.yakunin.96@mail.ru](mailto:sergey.yakunin.96@mail.ru)

*Galina V. Semenova* — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

*Tatiana P. Sushkova* — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: [sushtp@yandex.ru](mailto:sushtp@yandex.ru)

*Elena N. Zinchenko* — Engineer the Collective Use Center of Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7(919) 1875774, e-mail: [zinchenko@vsu.ru](mailto:zinchenko@vsu.ru)

*Yakunin Sergei V.* — Master Student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; Voronezh, Russia; +7 (915) 5456094, e-mail: [sergey.yakunin.96@mail.ru](mailto:sergey.yakunin.96@mail.ru)

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИКИ *bnss-tss* В СИСТЕМЕ Cu–Fe–Ni–S

© 2018 С. И. Синёва<sup>1,4</sup>, В. И. Косяков<sup>2</sup>, Е. Ф. Синякова<sup>3</sup>, О. С. Новожилова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ООО «Институт Гипроникель», Гражданский пр., 11, 195220 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
пр. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: efsin@igm.nsc.ru

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет имени Петра Великого,  
Политехническая ул., 29, 195259 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018

**Аннотация.** Исследование посвящено изучению процессов зональной кристаллизации в четырехкомпонентной системе Cu–Fe–Ni–S, являющейся базовой при формировании медно-никелевых сульфидных руд. Образец исходного состава (мол. %): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10 синтезирован с применением метода квазиравновесной направленной кристаллизации. Результаты микроскопического исследования показали, что полученный слиток образован из 6 зон с разным фазовым и химическим составом. Основная часть слитка представлена зоной IV. Образцы, вырезанные из этой зоны, исследовались методами дифференциального термического анализа (ДТА), растровой электронной микроскопии (СЭМ) и рентгено-спектрального микроанализа (РСМА). Микроскопические исследования позволили предположить, что слиток состоит из твердых растворов *tss* и *bnss*, но при дальнейшем охлаждении *tss* разложился на дочерние фазы. Однако эти данные можно трактовать и как кристаллизацию четверной эвтектики. Результаты ДТА исследования образцов позволили измерить температуры фазовых эффектов и однозначно установить образование бинарной эвтектики *bnss-tss*. Температура бинарной эвтектики ( $L \rightarrow tss + bnss$ ) составляет  $578 \pm 1$  °C ( $851 \pm 1$  K). Температуры ликвидуса незначительно повышаются от  $857 \pm 2$  °C до  $862 \pm 2$  °C ( $1130 \pm 2$  K –  $1135 \pm 2$  K). Указанное изменение объясняется небольшими изменениями состава исследуемых образцов. Полученные результаты подтвердили адекватность и согласованной предложенной методики, сочетающей методы направленной кристаллизации, дифференциального термического анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа при исследовании фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

**Ключевые слова.** Система Cu–Fe–Ni–S, фазовые равновесия, эвтектика, направленная кристаллизация, ДТА.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/640>

### ВВЕДЕНИЕ

Знание фазовых соотношений в системе Cu–Fe–Ni–S имеет важное значение при решении разнообразных задач материаловедения, геохимии медно-никелевых руд, экологии и др. В этой системе присутствует более пятидесяти химических соединений постоянного состава и твердых растворов. В связи с этим фазовые равновесия в обсуждаемой

системе изучены недостаточно. Поэтому в настоящее время продолжается изучение строения диаграммы и получение количественных данных об областях существования фаз и фазовых ассоциаций. Сложность изучения четырехкомпонентной системы Cu–Fe–Ni–S связана, в частности, с тем, что при постоянном давлении или под давлением паров серы эта диаграмма представляет собой слож-

ную геометрическую конструкцию в четырехмерном пространстве. Ее графическим отображением является изотермический концентрационный тетраэдр, состав в котором задается концентрациями трех компонентов ( $x = \{x_1, x_2, x_3\}$ ), а параметром состояния является температура  $T$ .

Большое внимание уделяют изучению диаграммы плавкости, когда жидкость находится в равновесии с  $r$  твердыми фазами. Один из способов описания строения гиперповерхности ликвидуса – изображение ее проекции в концентрационном тетраэдре. Вариантность этой фигуры определяется соотношением  $V = 4 - r$ . Гиперповерхность ликвидуса изобарной системы состоит из объемов однофазной кристаллизации, поверхностей двухфазной кристаллизации, моновариантных линий сокристаллизации трех фаз и инвариантных точек равновесия между расплавом и четырьмя твердыми фазами. Для построения качественной и, тем более, количественной модели диаграммы необходим большой объем экспериментальной работы, посвященной изучению или уточнению отдельных ее фрагментов и их согласование для построения полной диаграммы или ее крупных участков.

Чаще всего при исследовании фазовых диаграмм обычно изучают фазовый и химический состав закаленных образцов или проводят термический анализ. Для этого используют «статический подход», основанный на характеристике свойств отдельных образцов. Для исследования фазовых диаграмм сульфидных систем авторы настоящей работы проводят направленную кристаллизацию (НК) многокомпонентных расплавов и изучают химический и фазовый составы в последовательности поперечных сечений цилиндрического образца. Такой «эволюционный» подход позволяет определить изменение состава расплава и твердого слитка в процессе НК и изобразить их в виде траекторий на гиперповерхностях ликвидуса и солидуса исследуемой системы, т. е. получить данные о строении фазовой диаграммы и некоторых ее количественных характеристиках вдоль пути кристаллизации [1–4]. Для получения дополнительной информации необходимо изучить эволюцию фазового состава твердого слитка, кристаллизующегося из расплава. Однако в рассматриваемой системе высокотемпературные фазы обычно полностью или частично распадаются на смесь низкотемпературных фаз. Поэтому суждения о фазовом строении высокотемпературного слитка строятся на основе данных о его строении после охлаждения. Для реконструкции процесса и определения

уравнений фазовых реакций с участием расплава в этих условиях приходится формулировать специальные гипотезы. Проверка их адекватности возможна лишь с помощью дополнительной информации, полученной при исследовании закристаллизованных образцов разными методами. Одним из них является метод дифференциального-термического анализа (ДТА).

В настоящей работе приведен пример применения ДТА исследования образцов, вырезанных из направленно закристаллизованного слитка, полученного в работе [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зональный слиток получен направленной кристаллизацией расплава состава (мол. %):  $\text{Cu} = 17.19$ ,  $\text{Fe} = 19.05$ ,  $\text{Ni} = 19.66$ ,  $\text{S} = 44.10$ . Исходный образец готовили из порошков  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  (99.99 %) и серы (99.9999 %), дополнительно очищенных от влаги вакуумной перегонкой. Для синтеза образца смесь элементов, взятых в заданном соотношении, нагревали в эвакуированной до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па кварцевой ампуле до  $1050^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение суток при этой температуре и охлаждали на воздухе. Образец измельчали, навеску порошка около 13 г перегружали в ампулу с внутренним диаметром 8.2 мм с коническим дном, эвакуировали до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па и запаивали. Для обеспечения сохранности образца в случае разгерметизации ампулы ее помещали в эвакуированный кварцевый контейнер диаметром  $\sim 10$  мм.

Направленную кристаллизацию осуществляли методом Бриджмена в двухзонной печи. Ампулу с образцом помещали в верхнюю зону печи, нагревали до расплавления образца и выдерживали в течение двух суток. Затем ее опускали в холодную зону со скоростью  $2.25 \cdot 10^{-8}$  м/с. Такой режим обеспечивал квазиравновесные условия направленной кристаллизации, позволяющие использовать результаты эксперимента для изучения фазовых равновесий в системе  $\text{Cu-Fe-Ni-S}$ . После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Закристаллизованный слиток длиной около 70 мм и диаметром 8.2 мм был разрезан перпендикулярно продольной оси на 12 частей, каждая из которых была взвешена для определения доли закристаллизовавшегося расплава (g). Эти образцы были использованы для приготовления аншлифов и исследования их микроструктуры, определения среднего состава слитка и состава отдельных фаз методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS)

на микроскопе высокого разрешения, а также электронно-зондового определения состава фаз и термического анализа образцов. Химический анализ проводился в центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ) СО РАН (аналитик Н. С. Карманов). Методика определения химического и фазового состава слитка подробно описана в [5].

По среднему химическому составу первичных фаз и уравнению материального баланса

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g}$$

был рассчитан состав расплава в произвольный момент кристаллизации. Здесь  $g$  – мольная доля закристаллизовавшегося расплава ( $g = 0$  отвечает расплавленному, а  $g = 1$  затвердевшему образцу),  $c_{i0}$  – концентрация  $i$ -го компонента в исходном слитке,  $c_i^S$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента в слое слитка толщиной  $dg$ , примыкающем к фронту кристаллизации,  $c_i^L$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента в расплаве.

Термический анализ образцов проводили методом ДТА [6]. Эксперименты выполнены с использованием термического анализатора марки Setsys Evolution - 1750 (SETARAM, Франция), представляющего собой комплексную установку для проведения дифференциально-термического и термогравиметрического анализов. В качестве измерительной ячейки использовался трехтермопарный ДТА-датчик В-типа (PtRh6%/PtRh30%). Исходные массы исследуемых навесок находились в пределах 30-50 мг. Для недопущения изменения массы навески в процессе эксперимента, связанного с диссоциацией серы, образец помещался в вакуумированную и запаянную кварце-

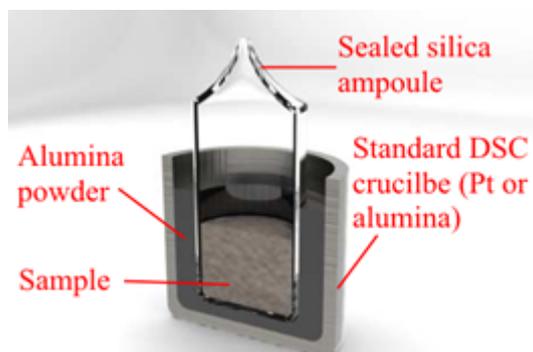


Рис. 1. Схема держателя образца для ДТА-эксперимента

[Fig. 1. Sketch of the sample holder assemblage for DTA]

вую ампулу. Ампула помещалась в стандартный корундовый тигель объемом 80 мкл. Указанная схема приведена на рис. 1. Результаты всех экспериментов регистрировались на участке нагрева. Нагрев проводился до температуры 1200 °С со скоростью 15 °С/мин.

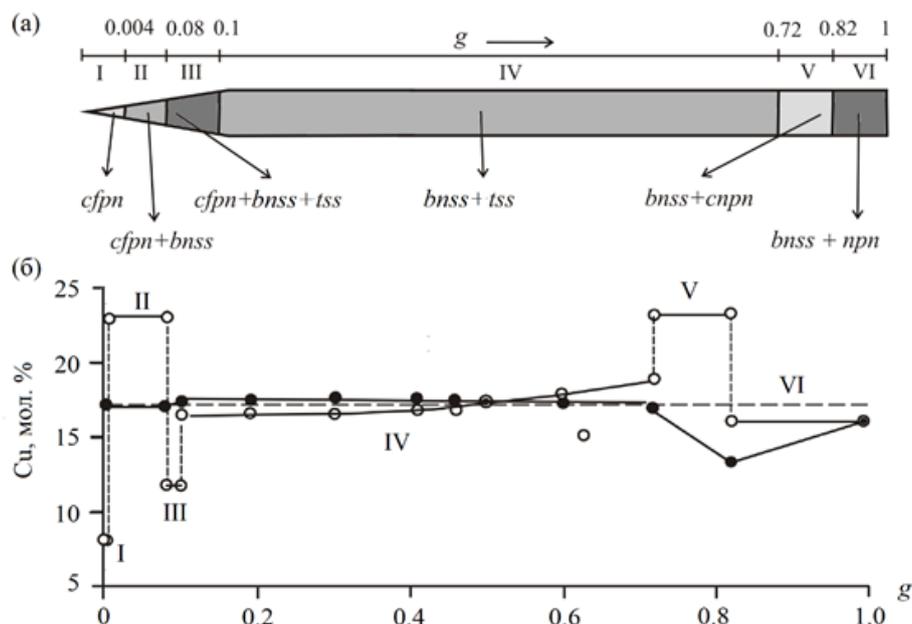
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Направленная кристаллизация.** Схема закристаллизованного образца и кривая распределения меди в нем показаны на рис. 2. В работе [5] по данным химического анализа образца и результатам микроскопического исследования его поперечных сечений было установлено, что слиток, полученный направленной кристаллизацией расплава, состоит из шести зон (рис. 2а). При переходе от одной зоны к другой скачкообразно изменяется состав твердого слитка и изменяется его фазовый состав в результате фазовых реакций с участием расплава, протекающих на границе между зонами (рис. 2б). Зона IV занимает основную часть слитка ( $0.1 \leq g \leq 0.72$ ). Составы образцов изменялись от  $Fe_{19.64}Ni_{18.83}Cu_{16.58}S_{44.95}$  в начале зоны до  $Fe_{19.10}Ni_{17.88}Cu_{18.86}S_{44.16}$  в ее конце.

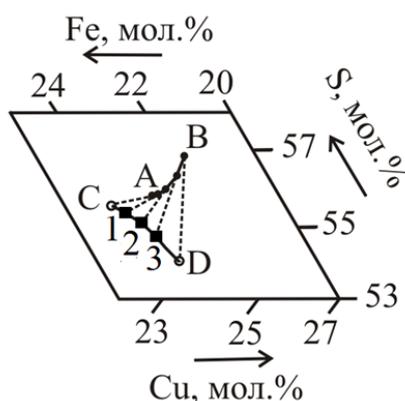
Отображение на фазовой диаграмме результатов направленной кристаллизации в зоне IV приведено на рис. 3. Приведен веер конод. Квадраты соответствуют составам образцов для ДТА.

Микроструктура твердого слитка в зоне IV (рис. 4) образована из эвтектической смеси светлых зерен борнитого твердого раствора  $bnss$  со средним составом  $Fe_{12.4}Cu_{47.0}S_{40.6}$  в матрице серого цвета, состав которой  $Fe_{20.6}Ni_{23.6}Cu_{10.0}S_{45.4}$  соответствует  $tss$ . При большем увеличении видно, что матрица является мелкодисперсной смесью трех фаз:  $npr$  – богатого никелем пентландита  $Fe_{22.2}Ni_{29.9}Cu_{1.0}S_{46.9}$ ,  $bnss$   $Fe_{9.7}Cu_{50.5}S_{39.8}$  и никельсодержащего моихукита состава  $Fe_{26.2}Ni_{0.8}Cu_{25.8}S_{47.2}$ . Такая структура позволяет предположить, что выделившийся из расплава  $tss$  при охлаждении в субсолидусной области распался на мелкодисперсную смесь трех фаз. Отметим, что результат такой интерпретации определяет последовательность фазовых реакций при кристаллизации и охлаждении слитка. С другой стороны, микроструктуру можно интерпретировать и как четверную эвтектику.

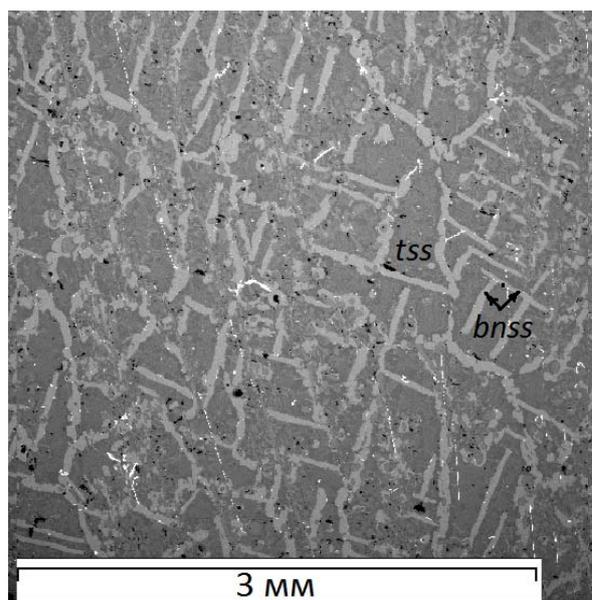
**Термический анализ.** Для проверки правильности того или иного допущения были проведены ДТА эксперименты для трех образцов, взятых из начальной (обр. 1 при  $g = 0.3$ ), средней (обр. 2 при  $g = 0.4$ ) и конечной (обр. 3 при  $g = 0.6$ ) частей зоны. Они имеют следующие усредненные составы (в мол. %): Fe 19.29, Ni 19.70, Cu 16.46, S 44.55 (обр. 1),



**Рис. 2.** Результаты направленной кристаллизации образца по данным [5]: *a)* Схема первичной фазовой зональности образца. Обозначения первичных фаз: *bnss* – борнитовый твердый раствор ( $\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_4$ ), *tss* – четверной твердый раствор ( $(\text{Ni,Cu,Fe})_{3\pm x}\text{S}_2$ ), *cfpn*, *nfn*, и *cnfn* – три типа пентландита  $(\text{Fe,Ni,Cu})_9\text{S}_8$  с разным катионным составом: *cfpn* –  $\text{Fe} > \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  от 8.1 до 11.9 мол.%, *nfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.6\div 0.8$ ,  $\text{Cu} = 0.6\div 1.4$  мол.%, *cnfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.8$ ,  $\text{Cu} = 5.5$  мол.%. *b)* Кривая распределения Cu в слитке после направленной кристаллизации. Светлые кружки соответствуют твердому слитку, темные кружки – расплаву. Штриховой горизонталью показана концентрация Cu в исходном расплаве. [Fig. 2. Results of directional crystallisation of sample in accordance with [5]: *a)* Sketch of primary phase zonation of the sample. Indication of primary phases: *bnss* – bornite solid solution ( $\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_4$ ), *tss* – quaternary solid solution ( $(\text{Ni,Cu,Fe})_{3\pm x}\text{S}_2$ ), *cfpn*, *nfn*, and *cnfn* – three types of pentlandite  $(\text{Fe,Ni,Cu})_9\text{S}_8$  with different cation compositions: *cfpn* –  $\text{Fe} > \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  ranging from 8.1 to 11.9 mol.%, *nfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.6\div 0.8$ ,  $\text{Cu} = 0.6\div 1.4$  mol.%, *cnfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.8$ ,  $\text{Cu} = 5.5$  mol.%. *b)* Curve of Cu distribution in the ingot after directional crystallization. Bright circles correspond to the solid ingot, and dark circles to the melt. Dashed horizontal lines show the concentrations of the components in the initial melt]



**Рис. 3.** Проекция траекторий состава расплава АВ и среднего состава двухфазного (*bnss + tss*) твердого слитка CD в зоне IV на грань Cu–Fe–S концентрационного тетраэдра Cu–Fe–Ni–S. Квадратами обозначены составы образцов для ДТА экспериментов [Fig. 3. Projection of compositional path for melt AB and two-phase area (*bnss + tss*) CD at zone IV on Cu–Fe–S face of Cu–Fe–Ni–S composition tetrahedron. Squares are the compositions for DTA]



**Рис. 4.** Микрофотография структуры образца в зоне IV в отраженных электронах [Fig. 4. BSE-image of zone IV of the sample]

Fe 19.10, Ni 17.88, Cu 18.86, S 44.16 (обр. 2),  
Fe 19.04, Ni 18.99, Cu 17.72, S 44.25 (обр. 3).

Термограммы образцов приведены на рис. 5–7, а параметры термических эффектов даны в табл. 1.

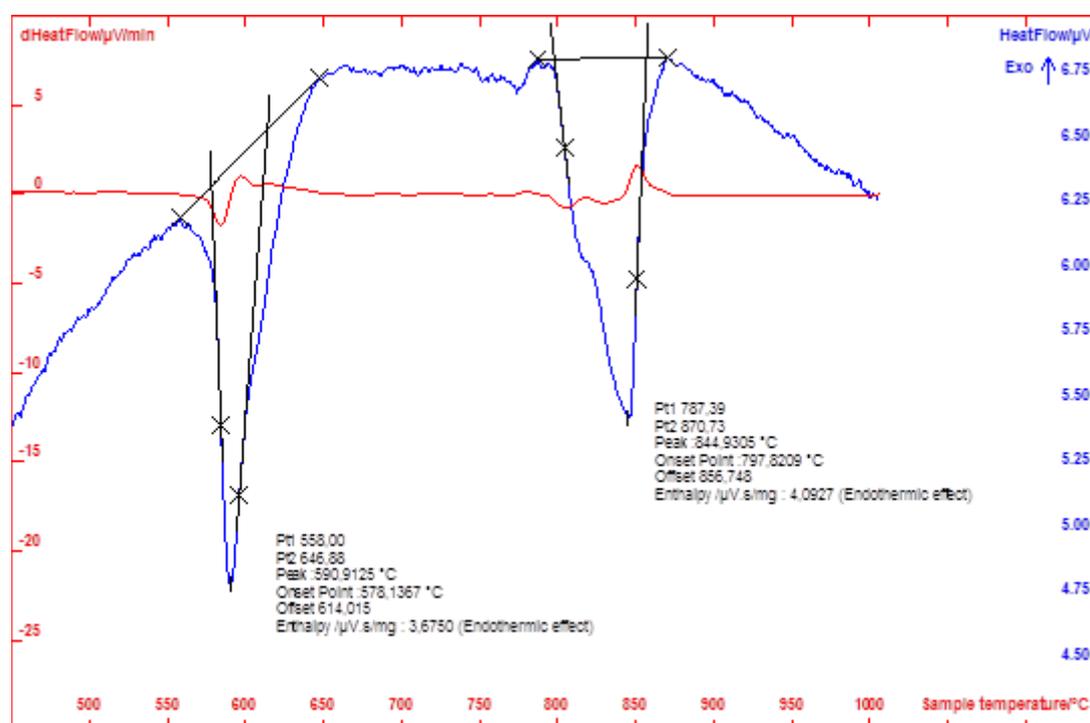
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все термограммы содержат по два эффекта, которые можно связать с поверхностями ликвидуса и солидуса. По данным ДТА при направленной кристаллизации расплава образуется двухфазная эвтектика по реакции  $L \rightarrow tss + bnss$ . Составы расплава на гиперповерхности ликвидуса занимают бивариантную поверхность. Траектория состава расплава при направленной кристаллизации проходит по этой поверхности. На рассматриваемом участке траектории образуется эвтектическая смесь твердых растворов  $tss$  и  $bnss$ , состав кото-

рых слабо изменяется при кристаллизации. Действительно, средние коэффициенты распределения компонентов близки к единице ( $\kappa_{Cu} = 1.09 \pm 0.03$ ,  $\kappa_{Fe} = 1.06 \pm 0.01$ ,  $\kappa_{Ni} = 0.93 \pm 0.03$ ,  $\kappa_S = 1.02 \pm 0.01$ ). Это может привести к очень близким значениям температуры солидуса для исследованных образцов. В субсолидусной области ниже 450 °С фаза  $tss$  распадается на три дочерних фазы. При нагревании направленно закристаллизованных образцов происходит восстановление зерен  $tss$  и при дальнейшем нагревании образец твердый ведет себя как двухкомпонентная эвтектика. Из-за близости состава образцов температура ликвидуса лишь слабо уменьшается вдоль траектории составов расплава. Отметим, что в рассматриваемой системе реализуется инвариантное эвтектико-перитектическое равновесие:  $L + bnss + tss \rightarrow cfpn + cnpn$  [7]. В концентрационном тетраэдре это равновесие реализует-

**Таблица 1.** Температуры начала и окончания термических эффектов в образцах системы Fe–Ni–Cu–S (°C)  
[Table 1. Temperature of thermal effects of samples of Fe–Ni–Cu–S system (°C)]

№ No.	Состав, % мол. [Composition, % mol.]				I эффект [I effect]	II эффект [II effect]	$T_{sol}$	$T_{liq}$
	Fe	Ni	Cu	S				
1	19.29	19.70	16.46	44.55	578-614	798-857	578	857
2	19.10	17.88	18.86	44.16	578-613	808-862	578	862
3	19.04	18.99	17.72	44.25	578-615	807-861	578	861



**Рис. 5.** Дифференциальная термограмма образца 1  
[Fig. 5. DTA-trace of the sample 1]

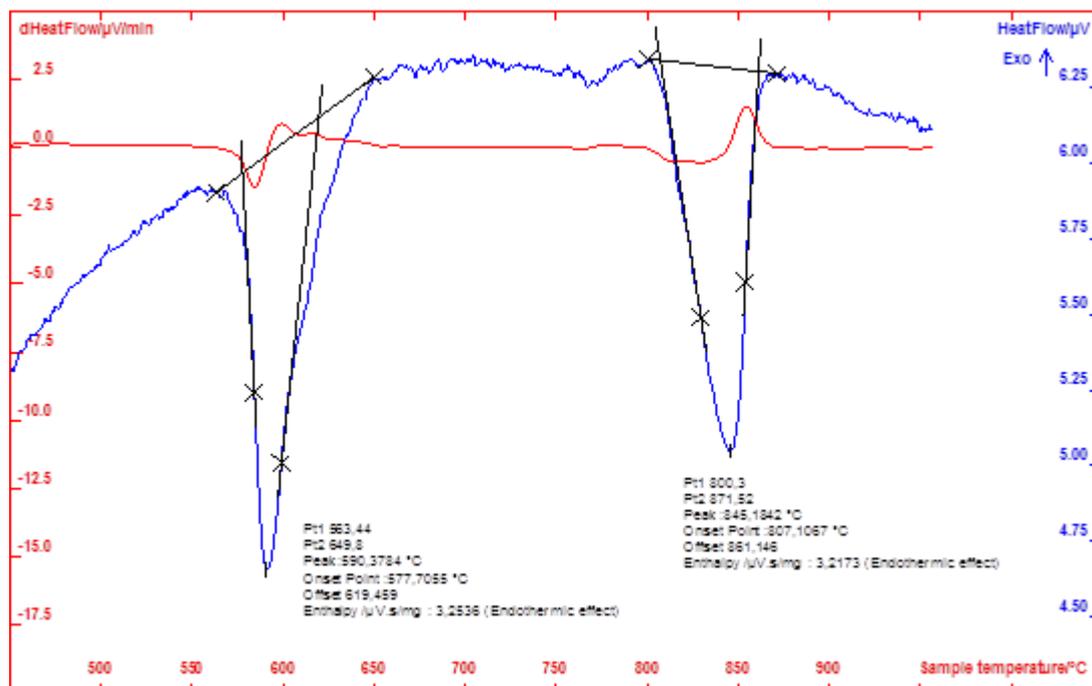


Рис. 6. Дифференциальная термограмма образца 2  
[Fig. 6. DTA-trace of the sample 2]

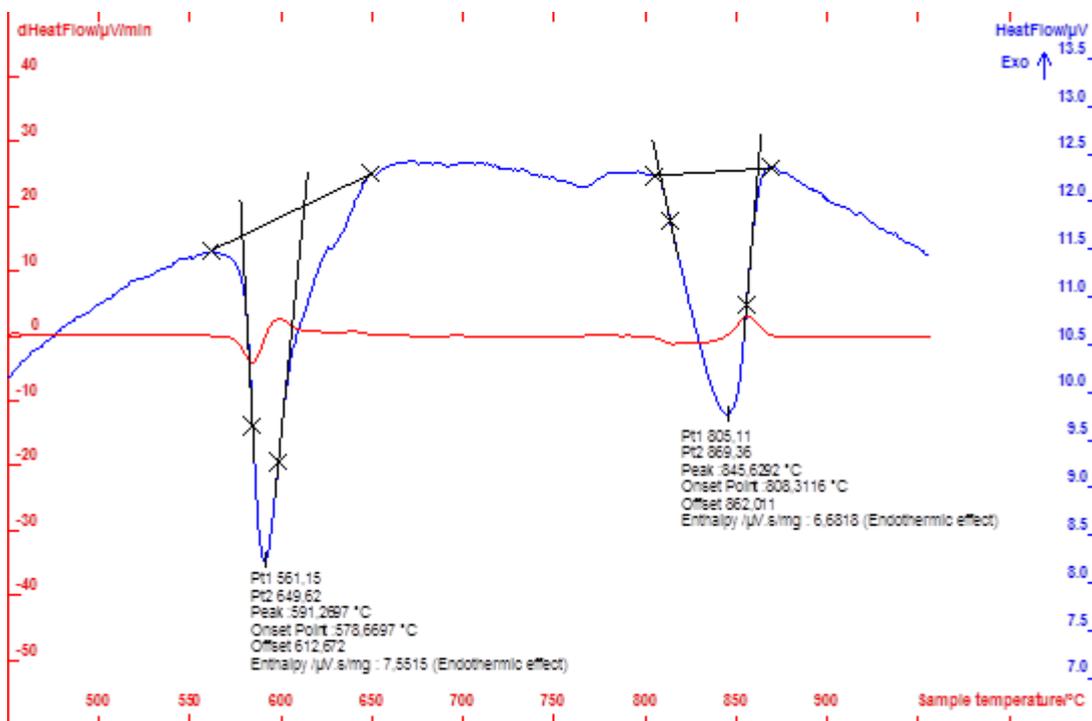


Рис. 7. Дифференциальная термограмма образца 3  
[Fig. 7. DTA-trace of the sample 3]

ся в определенной области составов, температура поверхности солидуса строго постоянна. Однако эта область лежит за пределами зоны IV, поэтому наблюдаемая в наших экспериментах изотермичность солидуса не связана с этим инвариантным равновесием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термограммы однозначно указывают на сокристаллизацию в зоне IV двух фаз, образующих бинарную эвтектику. Для исследованных образцов определены температуры термических эффектов. Температура бинарной эвтектики составляет, согласно полученным данным, 578 °С.

Приведенные данные свидетельствуют об информативности предложенного в настоящей работе сочетания методов направленной кристаллизации и ДТА при изучении фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Оно дополняет использованный нами ранее метод построения разрезов фазовой диаграммы тройных и четверных систем по данным направленной кристаллизации расплава и ДТА специально синтезированных образцов, составы которых лежат на траектории изменения состава расплава при кристаллизации [8-11].

*Исследование выполнено в рамках госзадания (проект 0330-2016-0001) и при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1. № 303.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геохимия*, 2005, № 4, с. 415–428.
2. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геология и геофизика* 2012, т. 53 № 9, с. 1126–1153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.07.003>
3. Косяков В. И., Синякова Е. Ф., Дистлер В. В // *Геология рудных месторождений*, 2012, т. 54, № 3, с. 221–252. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1075701512030051>
4. Синякова Е. Ф., Косяков В. И. // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53, № 10, с. 1374–1400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.08.007>
5. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геология и геофизика*, 2017, т. 58, № 10, с. 1528–1541. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.010>
6. Mackenzie R. C. *Basic Principles and Historical Development*. In: Mackenzie R. C. editor. *Differential Thermal Analysis 1. Fundamental Aspects*. New York: Academic Press, 1970, pp. 3–30.
7. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. О строении диаграмм плавкости четырехкомпонентных систем // *Журнал неорганической химии*, 2017, т. 62, № 5, с. 577–585. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602361705014x>
8. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 115, № 1, pp. 511–516. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
9. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 129, № 2, pp. 623–628. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
10. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, № 1, pp. 71–76. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2181-6>
11. Sinyakova E. F. Kosyakov V. I. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 117, № 3, pp. 1085–1089. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3911-3>

## CRYSTALLIZATION OF THE QUASIBINARY *bnss-tss* EUTECTIC IN THE Cu–Fe–Ni–S SYSTEM

© 2018 S. I. Sinyova<sup>1,4</sup>, V. I. Kosyakov<sup>2</sup>, E. F. Sinyakova<sup>3</sup>, O. S. Novoghilova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Gipronickel Institute, 11, Grazhdansky pr., 195220 Saint-Petersburg, Russia  
e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com*

<sup>2</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3, Lavrentieva pr., 630090 Novosibirsk, Russia  
e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru*

<sup>3</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3, Koptyuga pr., 630090 Novosibirsk, Russia  
e-mail: efsin@igm.nsc.ru*

<sup>4</sup>*Peter the great St. Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya str., 195259 St. Petersburg, Russia  
e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru*

Received 10.10.2018

**Abstract.** In this paper we study the crystallisation processes of Cu–Fe–Ni–S quaternary system which is the basis for nickel-copper sulphide ores. Experimental sample of the initial bulk composition

(% mol.): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10 was synthesized using the quazi-equilibrium directional crystallization method. The results of the microscopy study have shown that the produced ingot consists of 6 zones with different phase and chemical compositions. The main part of the ingot is zone IV. The samples extracted from this zone were examined by methods of differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Microscopic studies suggest that the ingot in this zone is characterised by the coexistence of tenite and bornite solid solutions (*tss* and *bnss* correspondingly), but upon further cooling *tss* is subject to decomposition into daughter phases. The obtained data, though, can also be interpreted as the crystallization of the quaternary eutectic. The results of the DTA analysis of the samples have allowed us to determine the temperatures of the phase effects and prove the formation of a binary eutectic. The temperature of the binary eutectic ( $L \rightarrow tss + bnss$ ) is  $578 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $851 \pm 1\text{K}$ ). Liquidus temperatures increase slightly from  $857 \pm 2^\circ\text{C}$  till  $862 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $1130 \pm 2\text{K} - 1135 \pm 2\text{K}$ ). The deviation of liquidus temperatures can be accounted for by small compositional changes of the studied samples. The obtained results have also confirmed the adequacy and consistency of the proposed technique, combining methods of directional crystallisation, differential thermal analysis and scanning electron microscopy for studying the phase equilibria of multicomponent systems.

**Keywords:** Cu–Fe–Ni–S system, phase equilibria, eutectic, directional crystallization, DTA.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/640>

#### ACKNOWLEDGMENTS

*The work was supported by the grants of Governmental Program № 0330-2016-0001 and complex program of fundamental scientific researches of Siberian Branch of RAS II.1. No. 303.*

#### REFERENCES

1. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Geochemistry International*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 372–385. Available at: <http://pleiades.online/cgi-perl/search.pl?type=abstract&name=geochem&number=4&year=5&page=372>
2. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, pp. 861–882. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.07.003>
3. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F., Distler V. V. *Geology of Ore Deposits*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 179–208. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1075701512030051>
4. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, pp. 963–1116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.08.007>
5. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 10, pp. 1211–1221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.010>
6. Mackenzie R. C. Basic Principles and Historical Development. In: Mackenzie R. C., editor. *Differential Thermal Analysis I. Fundamental Aspects*. New York: New York: Academic Press, 1970, pp. 3–30.
7. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Rus. J. Inorganic Chem.*, 2017, vol. 62, no. 5, pp. 576–584. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602361705014x>
8. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 511–516. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
9. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 129, no. 2, pp. 623–628. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
10. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, no. 1, pp. 71–76. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2181-6>
11. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 1085–1089. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3911-3>

*Синёва Светлана Игоревна* – к. т. н., доцент кафедры «Металлургические и литейные технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ), н. с. лаборатории пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: [svetlana.sinyova@gmail.com](mailto:svetlana.sinyova@gmail.com)

*Svetlana I. Sinyova* – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department “Casting and Metallurgical Technologies” of Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, Research of Pyrometallurgy Laboratory of LLC “Gipronickel Institute”, St. Petersburg, Russia; e-mail: [svetlana.sinyova@gmail.com](mailto:svetlana.sinyova@gmail.com)

*Косяков Виктор Иванович* – к. х. н., в. н. с. института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Россия; e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

*Синякова Елена Федоровна* – д. г.-м. н., в. н. с. института геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН), Новосибирск, Россия; e-mail: efsin@igm.nsc.ru

*Новожилова Ольга Сергеевна* – магистрант кафедры «Металлургические и литейные технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ), Санкт-Петербург, Россия; e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru

*Victor Kosyakov I.* – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research of Nikolayev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

*Elena F. Sinyakova* – Dr. Sci. (Geol.-Min.), Leading Research of Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: efsin@igm.nsc.ru

*Olga S. Novoghilova* – Master Student of the Department “Casting and metallurgical technologies” of Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, St. Petersburg, Russia; e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Н-АЛКИЛКЕТОНОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

© 2018 Ю. К. Сунцов<sup>1</sup>, Ю. Н. Сорокина<sup>2</sup>, Е. В. Шумилин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский институт–филиал Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России,

ул. Краснознамённая, 231, 394052 Воронеж, Россия

e-mail: jsyntsov@mail.ru, sorokina-jn@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2018

**Аннотация.** Эбулиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения пяти веществ гомологического ряда н-алкилкетон. На основе опытных данных с использованием стандарта идеального газа рассчитаны значения внутренней энергии, энтропии и энергии Гельмгольца для веществ гомологического ряда н-алкилкетон. Установлено, что значения термодинамических функций веществ аддитивно зависят от молярной массы н-алкилкетона в гомологическом ряду. Анализом литературных данных обнаружена также аддитивная зависимость температур вспышки веществ от молярной массы н-алкилкетон. Анализом установлено, что значения энергии Гельмгольца линейно зависят от температуры вспышки н-алкилкетона в гомологическом ряду. Приведены необходимые для расчётов термодинамических свойств веществ уравнения.

**Ключевые слова:** н-алкилкетон, равновесие жидкость–пар, энергия Гельмгольца, внутренняя энергия, энтропия, температура вспышки, уравнение состояния.

DOI: DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/641>

### ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства веществ являются основой теоретически достижимых технологических показателей и движущих сил, определяющих направление и скорость протекания технологических процессов. Для технических расчётов процессов и аппаратов производства н-алкилкетон необходимы данные о термодинамических свойствах и показателях пожаровзрывоопасности веществ. К числу важнейших показателей пожаровзрывоопасности относятся температуры вспышки жидкостей, которые можно рассчитать на основе исследований фазовых равновесий жидкость–пар [1]. Известно, что исследование термодинамических свойств веществ и фазовых равновесий связано с большими экспериментальными трудностями [2]. Поэтому необходимость разработки метода прогнозирования термодинамических свойств и показателей пожаровзрывоопасности веществ, исходя из минимального количества экспериментальных данных, является актуальной задачей. Решение этой задачи связано с установлением взаимосвязи между термодинамическими свойствами

и молекулярными характеристиками веществ в гомологических рядах.

Ранее была установлена взаимосвязь температуры вспышки и энергии Гельмгольца с молярной массой веществ для гомологических рядов н-алкилэтанов, н-алкилпропанов, н-алкилбутанов, н-спиртов, н-алкиламинов, н-алкилбензолов [3–6]. В данной работе предпринята попытка установления подобных аналитических зависимостей для веществ гомологического ряда н-алкилкетон.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны вещества: метилэтилкетон, диэтилкетон, пропилэтилкетон, бутилэтилкетон, гексилэтилкетон. Константы очищенных веществ удовлетворительно совпали с литературными данными [7]. Температуры кипения растворов ( $T$ ) измерялись эбулиометрическим методом при пониженных давлениях ( $P$ ) платиновым термометром сопротивления с точностью  $\pm 0.05$  К. Давление насыщенного пара растворов ( $P$ ) измерялось ртутным манометром с использо-

ванием катетометра В-630 с точностью  $\pm 6.66$  Па. Постоянство давления в эбулиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью  $\pm 6.66$  Па. Плотность чистых веществ и их растворов измерялась с помощью пикнометров Оствальда объёмом  $50 \text{ см}^3$  при различных температурах. Детальное описание экспериментальных установок и методик эксперимента приведено в [8].

Для расчётов вкладов межмолекулярного взаимодействия в термодинамические функции использовали стандарт идеального газа, взятого при температуре ( $T$ ) и объёме ( $V$ ) реальной жидкости. В случае перехода моля вещества из состояния идеального газа в жидкое состояние (с межмолекулярным взаимодействием) получили [8]:

$$\hat{F} = RT \ln \frac{RT}{PV} - RT + PV; \quad (1)$$

$$\hat{U} = -T^2 \left( \frac{\partial(\hat{F}/T)}{\partial T} \right)_{V,x} = H - RT + PV; \quad (2)$$

$$\hat{S} = - \left( \frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{V,x} = H - RT \ln \frac{RT}{PV}, \quad (3)$$

где  $\hat{F}$  – энергия Гельмгольца;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $P, V$  – давление пара и мольный объём жидкости;  $\hat{U}$  – внутренняя энергия;  $H$  – мольная энтальпия испарения жидкости;  $\hat{S}$  – энтропия. Значения энтальпии испарения  $H$  в уравнениях (2) и (3) рассчитывались по уравнению Клаузиуса–Клайперона с использованием зависимости давления насыщенного пара от температуры веществ [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура вспышки, принятая за основу классификации жидкостей по степени их пожаровзрывоопасности, является одним из важнейших показателей, определяющих категоричность процесса, используемого оборудования, зданий и сооружений. Анализом литературных данных [9] установлено, что температура вспышки н-алкилкетонов аддитивно возрастает с увеличением молярной массы (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) вещества в гомологическом ряду:

$$T_{\text{всп}} = 1.051M + 190.5, R^2 = 0.9994 \quad (4)$$

где  $T_{\text{всп}}$  – температура вспышки, К;  $M$  – молярная масса н-алкилкетона.

На основе экспериментальных и литературных данных [7] по уравнениям (1) – (3) при температуре расчёта рассчитаны значения  $\hat{F}$ ,  $\hat{U}$  и  $\hat{S}$  жид-

ких н-алкилкетонов в гомологическом ряду. Оказалось, что энергия Гельмгольца  $\hat{F}$ , внутренняя энергия  $\hat{U}$  и «связанная энергия» –  $T\hat{S}$ , рассчитанные при температуре вспышки н-алкилкетонов, также аддитивно возрастают с увеличением молярной массы вещества (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) в гомологическом ряду н-алкилкетонов:

$$\hat{F} = 90.612M + 11911, R^2 = 0.9935; \quad (5)$$

$$\hat{U} = 327.0M + 7480, R^2 = 0.9875; \quad (6)$$

$$T\hat{S} = 236.4M - 4431, R^2 = 0.9822. \quad (7)$$

Аддитивную зависимость значений термодинамических функций от молярной массы вещества в гомологическом ряду можно объяснить подобием структурообразования жидких н-алкилкетонов [10]. Поскольку энергия Гельмгольца  $\hat{F}$  наиболее точно рассчитывается по экспериментальным данным, представлялось целесообразным установить связь этой функции с мольным объёмом ( $V$ ) и давлением ( $P$ ) насыщенного пара веществ гомологического ряда. Корреляционным анализом установлено, что величины  $\ln P, V$  линейно зависят от значений  $\hat{F}$  веществ в гомологическом ряду и могут быть описаны уравнениями вида:

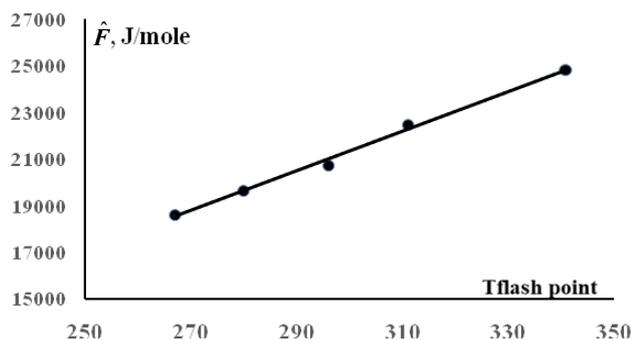
$$\hat{F} = -6873 \ln P + 71299, R^2 = 0.9902; \quad (8)$$

$$\hat{F} = -67.196V + 12683, R^2 = 0.9942. \quad (9)$$

Возрастание величины  $\hat{F}$ , характеризующей межмолекулярные взаимодействия в жидкости, затрудняет переход молекул веществ в паровую фазу и уменьшает по экспоненциальной зависимости давление насыщенного пара жидкости. Дискретное возрастание мольного объёма н-алкилкетона в гомологическом ряду связано с дискретным возрастанием значений энергии Гельмгольца, что может быть объяснено подобием структурообразования жидких н-алкилкетонов.

С учётом установленных закономерностей изменения значений термодинамических функций и температуры вспышки от молярной массы н-алкилкетонов (уравнения (4) – (9)), представлялось целесообразным установить взаимосвязь энергии Гельмгольца, внутренней энергии и связанной энергии с температурой вспышки вещества в гомологическом ряду. На рис. 1 показана зависимость энергии Гельмгольца от температуры вспышки в гомологическом ряду исследуемых веществ.

Корреляционным анализом с использованием программы TableCurve 3D v4.0 установлено, что энергия Гельмгольца  $\hat{F}$ , внутренняя энергия  $\hat{U}$  и связанная энергия  $T\hat{S}$  линейно зависят от темпе-



**Рис. 1.** Зависимость энергии Гельмгольца от температуры вспышки в гомологическом ряду н-алкилкетонов [Fig. 1. Dependence of the Helmholtz energy on the flash point in the homologous series of n-alkylketones]

ратуры вспышки веществ в гомологическом ряду н-алкилкетонов в соответствии с уравнениями:

$$\hat{F} = 85.14T_{\text{всп}} - 4208, R^2 = 0.9954; \quad (10)$$

$$\hat{U} = 307.6T_{\text{всп}} - 50803, R^2 = 0.9918; \quad (11)$$

$$T\hat{S} = 222.49T_{\text{всп}} - 46596, R^2 = 0.9874. \quad (12)$$

Уравнения (10–12) с необходимой для технических целей точностью позволяют рассчитывать термодинамические свойства по температурам вспышки н-алкилкетонов и наоборот, используя свойства двух веществ гомологического ряда. Точность вычислений зависит только от точности экспериментальных данных для этих веществ. Ранее подобные закономерности были выявлены для веществ гомологических рядов н-алкилэтаноев, н-спиртов, кетонов, и н-алкиламинов, н-алкилбензолов [3–6]. По мнению авторов, установленные закономерности могут быть применены к веществам других гомологических рядов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что температуры вспышки н-алкилкетонов линейно возрастают с увеличением молярной массы (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) вещества в гомологическом ряду (уравнение (4)).

2. Рассчитанные при температуре вспышки значения энергии Гельмгольца  $\hat{F}$ , внутренней энергии  $\hat{U}$  и связанной энергии  $T\hat{S}$  н-алкилкетонов линейно зависят от молярной массы веществ (числа групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле) в гомологическом ряду (уравнения (5) – (7)).

3. Установлена взаимосвязь (получены уравнения) значений энергии Гельмгольца, внутренней энергии и связанной энергии с температурой

вспышки н-алкилкетонов в гомологическом ряду (уравнения (10)–(12)).

4. Предложена методика, позволяющая прогнозировать термодинамические свойства и температуры вспышки н-алкилкетонов, используя свойства двух веществ гомологического ряда.

6. Установленные соотношения позволяют на термодинамической основе совершенствовать систему государственных отраслевых стандартов, относящихся к номенклатуре показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов и методов их определения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. // *Пожаровзрывобезопасность*, 2012, т. 21, № 10, с. 21–35.
2. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. *Термодинамика равновесия жидкость–пар*. Ленинград, Химия, 1989, 344 с.
3. Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Чуйков А. М., Горюнов В. А. // *Пожаровзрывобезопасность*, 2016, т. 25, № 3, с. 27–33. DOI: <https://doi.org/10.18322/PVB.2016.25.03.27-33>
4. Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Чуйков А. М. // *Пожаровзрывобезопасность*, 2017, т. 26, № 4, с. 21–28. DOI: <https://doi.org/10.18322/PVB.2017.26.04.21-28>
5. Чуйков А. М., Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Лукьяненко В. И., Шуткин А. Н. // *Вестник Воронежского государственного технического университета*, 2017, т. 13, № 3, с. 45–49.
6. Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 4, с. 573–576. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/239>
7. Stephenson R. M., Malanowski S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. New York, Elsevier, 1987, 552 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>
8. Suntsov Yu. K. // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, vol. 8, № 3, pp. 306–314. DOI: <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.013>
9. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения*. М.: Пожнаука, 2004, ч. I., 713 с.; ч. II., 774 с.
10. Скрышевский А. Ф. *Структурный анализ жидкостей*. М.: Высшая школа, 1971, 256 с.

## DEPENDENCE OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF N-ALKYLKETONES ON THE FLASH POINT

© 2018 Yu. K. Suntsov<sup>1</sup>, Yu. N. Sorokina<sup>2</sup>, E. V. Shumilin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Pedagogical University, 86, Lenin str., 394043 Voronezh, Russia

<sup>2</sup>Voronezh Institute – Branch of the Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of EMERCOM of Russia,  
231, Krasnoznamennaya str., 394052 Voronezh, Russia  
e-mail: jsyntsov@mail.ru, sorokina-jn@mail.ru

Received 24.10.2018

**Abstract.** The number of organic compounds has exceeded 40 million and increases by 300 thousand each year. In order to perform technological calculations of the production process, storage and transportation of materials we need to know the thermodynamic properties and the rate of fire and explosion hazard of the substances used. It is, therefore, important to develop methods of forecasting fire danger indicators and thermodynamic properties of substances, based on a minimal amount of experimental data. To solve this problem it is necessary to determine the relationship between the molecular characteristics and thermodynamic properties of substances in homologous series. The objects of the present study are substances of n-alkylketones homologous series. We have measured the saturation vapour pressure and the density of liquid substances in the series at various temperatures. Using the experimental data and the ideal gas parameters (standard liquid volume and temperature) we calculated the inner energy, the entropy, and the Helmholtz energy. The analysis proved that values of the thermodynamic functions of substances additively depend on the molar weight of n-alkylketones in the homologous series. Existing literature on the problem also demonstrates that similar dependence is observed for the flash point of n-alkylketones. Taking into account the fact that the named properties generally tend to change, we can establish a linear correlation between the flash point values and the Helmholtz energy of the substances in the homologous series. The corresponding equations were obtained. The established regularities and equations based on them, allow us to forecast the properties of homologous series of substances with enough accuracy for practical applications.

**Keywords:** n-alkylketones, liquid-vapor equilibrium, Helmholtz energy, internal energy, entropy; flash point, state equation.

DOI: DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/641>

### REFERENCES

1. Alekseev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. *Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 21–35. (in Russ.)
2. Morachevskij A. G., Smirnova N. A., Piotrovskaja E. M. *Thermodynamics of the Equilibrium of Liquid-Vapor*. Leningrad, Chemistry Publ., 1989, 344 p. (in Russ.)
3. Suntsov Ju. K., Sorokina Ju. N., Chujkov A. M., Gorjunov V. A. *Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 27–33. DOI: <https://doi.org/10.18322/PVB.2016.25.03.27-33>
4. Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N., Chuykov A. M. *Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 21–28. DOI: <https://doi.org/10.18322/PVB.2017.26.04.21-28>
5. Chujkov A. M., Suntsov Ju. K., Sorokina Ju. N., Luk'janenko V. I., Shutkin A. N. *The Bulletin of Voronezh State Technical University*, 2017, vol. 13, no. 3, pp. 45–49. (in Russ.)
6. Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 573–576. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/239>
7. Stephenson R. M., Malanowski S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. New York, Elsevier, 1987, 552 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>
8. Suntsov Yu. K. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, vol. 8, no. 3, pp. 306–314. DOI: <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.013>
9. Korol'chenko, A. Ya., Korol'chenko D. A. *Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials and Their Means of Extinguishing*. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, Pt. I., 713 p.; Pt. II., 774 p. (in Russ.)
10. Skryshevskij A. F. *Structural Analysis of Liquids*. Moscow, Higher School Publ., 1971, 256 p. (in Russ.)

*Сунцов Юрий Константинович* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия; тел.: +7(950) 7618967, e-mail: syntsov@mail.ru

*Сорокина Юлия Николаевна* – к. т. н., доцент, доцент кафедры естественно-научных дисциплин, Воронежский институт – филиал Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, Воронеж, Россия; тел. +7(906) 5858001; e-mail: sorokina-jn@mail.ru

*Шумилин Евгений Витальевич* – магистр, Воронежский государственный педагогический университет; Воронеж, Россия; тел.: +7(980) 5584250, e-mail: shumiline@yandex.ru

*Yuri K. Suntsov* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Life Safety, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russia; tel. +7(950) 7618967, e-mail: syntsov@mail.ru

*Yuliya N. Sorokina* – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of Natural Sciences Department, Voronezh Institute – Branch of the Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of EMERCOM of Russia, Voronezh, Russia; tel.: +7(906) 5858001; e-mail: sorokina-jn@mail.ru

*Evgeny V. Shumilin* – Master Student, Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russia; tel.: +7(980) 5584250, e-mail: shumiline@yandex.ru

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 53.043

### ЭНТРОПИЙНАЯ АГРЕГАЦИЯ УНТ В ВЫСЫХАЮЩЕЙ КАПЛЕ НА ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОДЛОЖКЕ

©2018 И. И. Долгих, Л. А. Битюцкая

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: [dolgih\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgih_igor@yahoo.com)

Поступила в редакцию 05.09.2018

**Аннотация.** При изучении агрегации углеродных нанотрубок в условиях гидродинамической неустойчивости высыхающей капли на гидрофобных и гидрофильных подложках выявлена определяющая роль гидродинамических течений. Установлено, что протекание энтропийной агрегации нанотрубок в капле под действием аэросила зависит от типа подложки.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, аэросил, агрегация, энтропийная самоорганизация, силы исключенного объема.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/635>

#### ВВЕДЕНИЕ

В концентрированном коллоидном растворе движение частиц ограничено взаимным расположением, что приводит к ряду эффектов. В некоторых системах, например биологических, реакции проходят не так как в обычном растворе [1]. При этом отношение эффективной концентрации компонента в растворе к реальной зависит от его геометрии, что приводит к смещению равновесия и изменению скорости реакции [2].

Силы исключенного объема не только ускоряют реакции, но и вызывают эффективное притяжение частиц. При очень высоких концентрациях они способны без участия других сил приводить к объединению частиц, которым не свойственно взаимодействие. Это используется для сборки мембран и коллоидных кристаллов из стержневых молекул [3].

Биологические системы представляют собой коллоидный раствор, в котором свободный объем, доступный для движения частиц, сравним с их размерами, поэтому энтропийные силы в них велики и определяют многие процессы [4]. Искусственно такой сильно населенный раствор получают, используя молекулы вытеснители – молекулы, которые занимают много объема и ни с чем не взаимо-

действуют. Также получить такой населенный раствор можно при высыхании капли, при этом, контролируя процесс высыхания, можно управлять энтропийной самоорганизацией [5]. При проведении реакции в капле большую роль играет динамика испарения, поскольку данный процесс неравновесный [6]. При высыхании капли возникают сильные течения, сносящие растворенные вещества к краю капли, образуя кольцо [7]. Течения в коллоидном растворе вызывают упорядочивание и являются одним из способов получения коллоидных кристаллов [8, 9].

Согласно модели Асакуры [10] эффективная сила притяжения, определяемая исключенным объемом, пропорциональна осмотическому давлению, которое меньше по размеру частицы оказывают на поверхность больших, а, следовательно, их температуре и концентрации [11]. Стержневые частицы самоорганизуются особенно хорошо, поскольку для них исключенный объем велик, однако для слишком длинных сказывается снижение подвижности [12]. Этой силой можно управлять с помощью локальных неоднородностей раствора, создаваемых потоком [13] и градиентом температур [14]. Неравновесные силы исключенного объема могут быть больше во много раз и используются для получения колло-

идных кристаллов. Для создания неоднородности в данной точке, например, используют импульсы тонко сфокусированного лазера [15].

Влияние типа подложки на энтропийную самоорганизацию в капле недостаточно изучено. Целью данной работы является изучение влияния типа смачивания подложки на протекание агрегации нанотрубок в высыхающей капле.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования агрегации использовали углеродные нанотрубки диаметром 20–40 нм и длиной 1 мкм. Взвесь нанотрубок в дистиллированной воде в концентрации 0.1 мг/мл диспергировали ультразвуком в течение 5 минут на диспергаторе УЗГ-13. В качестве агента, вызывающего энтропийную агрегацию, использовали аэросил в концентрации 0.1 мг/мл, который также диспергировался в течение 5 минут. В качестве хорошо смачиваемой подложки использовали предметное стекло, а в качестве гидрофобной – медицинский парафин.

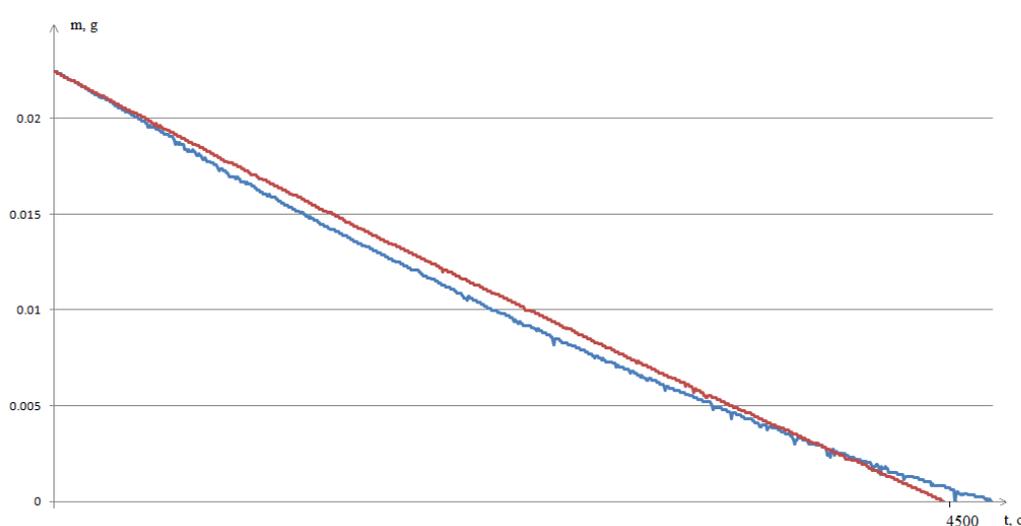
Капля массой 1 мг наносилась на подложку, после чего за её испарением наблюдали через оптический микроскоп, снабженный камерой, кроме того, масса капли отслеживалась с помощью аналитических весов. По очереди наблюдалось высыхание капель, содержащих: 1) раствор чистого аэросила; 2) раствор чистых нанотрубок; 3) смесь растворов аэросила и нанотрубок в соотношении 1:1. Длинные нанотрубки были выбраны, поскольку они, в отличие от коротких, не вступают в реакцию с аэросилом, что позволяет применить модель Асакуры и считать, что взаимодействие определяется только исключенным объемом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

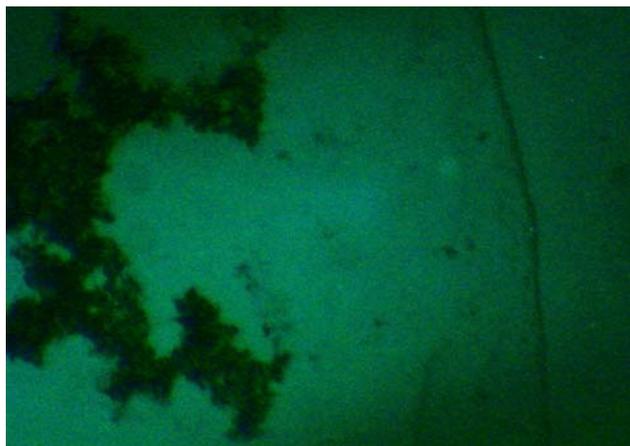
На смачиваемой поверхности стекла площадь капли не может измениться, что приводит к линейной скорости испарения (рис. 1). Сильные течения выносят чистый аэросил на край капли. Образуется ярко выраженное кольцо согласно «кофейной» модели. Однако скопления чистых нанотрубок слишком велики и не сносятся течениями, оставаясь распределенными по объему вплоть до высыхания. При добавлении во взвесь нанотрубок аэросила меняется тип агрегации от неупорядоченных структур к упорядоченным – жгуты со средним диаметром 1 мкм (рис. 2). Это изменение можно трактовать с позиций исключенного объема. На гидрофобном парафине капля непрерывно меняет свою площадь и, следовательно, скорость испарения, даже несмотря на присутствие наноконпонентов, которые должны были бы сформировать кольцо и препятствовать сжатию капли. Скопления нанотрубок сжимаются вместе с каплей, образуя после высыхания клубок в центре капли (рис. 3). Аэросил на гидрофобной поверхности также не образует кольца. Хаотичные движения взвешенных агрегатов нанотрубок свидетельствуют об отсутствии заметных гидродинамических течений.

## ВЫВОДЫ

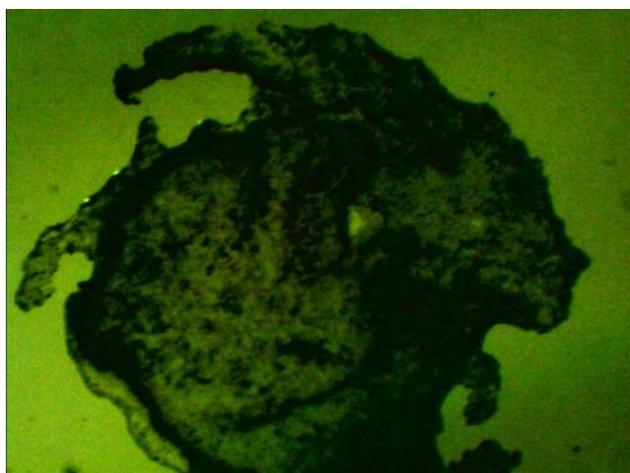
Установлено, что протекание энтропийной агрегации нанотрубок в капле под действием аэросила зависит от типа подложки. На гидрофильной подложке образуются разветвленные структуры, а кроме того жгуты, обладающие видимой жесткостью и устойчивостью. На гидрофобной поверхности происходит равномерное сжатие капли с измене-



**Рис. 1.** Изменение скорости испарения на гидрофильной и гидрофобной поверхности  
**[Fig. 1.** Change in the rate of evaporation on a hydrophilic and hydrophobic surface]



**Рис. 2.** Распределенная агрегация на гидрофильной подложке: *a* – чистые нанотрубки; *b* – с добавлением аэрозоля  
 [Fig. 2. Distributed aggregation on a hydrophilic substrate: *a* – clean nanotubes; *b* – with the addition of aerosol]



**Рис. 3.** Кумулятивная агрегация на гидрофобной подложке  
 [Fig. 3. Cumulative aggregation on a hydrophobic substrate]

нием диаметра от 5 до 0.5 мкм. Скопления нанотрубок не проявляют признаков упорядочивания, а с уменьшением размеров капли стягиваются в клубок. Образование упорядоченных жгутов трубок на гидрофильной поверхности свидетельствует о взаимосвязи капиллярных потоков и сил исключенного объема (энтропийных сил) в условиях высыхающей капли. Сближение нанотрубок приводит к усилению взаимодействия, увеличению жесткости, и, как результат, самовыпрямлению трубок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360281 p\_a).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minton A. P. // *J. of Cell Science*, 2015, vol. 119, № 14, pp. 2863–2869. DOI: <https://doi.org/10.1242/jcs.03063>

2. Minton A. P. // *J. of Biological Chemistry*, vol. 276, № 14, pp. 10577–10580. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.r100005200>

3. Barry E., Dogic Z. // *PNAS*, 2010, vol. 107, № 23, pp. 10348–10353. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1000406107>

4. Чеботарева Н. А., Курганов Б. И., Ливанова Н. Б. // *Биохимия*, 2004, т. 69, № 11, с. 1522–1536.

5. Florian Huber, Dan Strehle, Joerg Schnauss, Josef Kas // *New J. Physics*, 2015, vol. 17, p. 043029. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/4/043029>

6. Rabani E., Reichman D. R., Geissler P. L., Brus L. E. // *Nature*, 2003, vol. 426, pp. 271–274. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02087>

7. Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., et al. // *Nature*, 1997, vol. 389, pp. 827–829. DOI: <https://doi.org/10.1038/39827>

8. Grzelczak M., Vermant J., Furst E. M., et al. // *ACS Nano*, 2010, vol. 4, № 7, pp. 3591–3605. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn100869j>

9. Gunes D. G., Scirocco R., Mewis J., Vermant J. // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2008, vol. 155, pp. 39–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.05.003>

10. Sho Asakura, Fumio Oosawa // *J. Polymer Science Part A: General Papers*, 1958, vol. 33, № 126, pp. 183–192. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203312618>

11. Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A. // *Small*, 2009, vol. 5, № 14, pp. 1600–1630. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200900358>

12. Hai-Dong Deng, Guang-Can Li, Hai-Ying Liu // *Optics Express*, 2012, vol. 20, № 9, p. 9616. DOI: <https://doi.org/10.1364/oe.20.009616>

13. Jessy L. B., Asaph Widmer-Cooper, Michael F. T., et al. // *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 195–201. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903187v>

14. Wulfert R., Seiferta U., Speck T. // *Soft Matter*, 2017, vol. 13, № 48, pp. 9093–9102. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7sm01737e>

## ENTROPY DRIVEN AGGREGATION OF CNT IN A DRYING DROP ON HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC SUBSTRATE

©2018 I. I. Dolgih, L. A. Bitutskaya

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: [dolgih\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgih_igor@yahoo.com)

Received 05.09.2018

**Abstract.** Functional materials with desired properties can be assembled from colloidal particles of the necessary materials. However nanoparticles usually exist in a randomly aggregated state, which makes them difficult to separate and organize. The most important and difficult task, at the same time less developed, is not the production of nanoparticles but the assembly of a macroscopic material from them. This study is dedicated to the aggregation of carbon nanotubes by depletion forces and the effect of the hydrophobic and hydrophilic substrate. The process has been realized in a drying droplet of distilled water with colloidal particles and observed with an optical microscope. Colloid SiO<sub>2</sub> particles were used as a macromolecule solution causing the depletion forces. Long carbon nanotubes were chosen because they unlike the short ones show no reaction with SiO<sub>2</sub>. Nanotubes were ultrasonicated in distilled water for 5 min to obtain a colloidal mixture. The rate of evaporation of the droplet was controlled using analytic scales. It has been shown that the process of aggregation strongly depends on the substrate material. On a hydrophilic substrate the droplet cannot change its area and evaporates at constant speed. The strong capillary flows cause high orientation of nanotubes and organize them into transparent wires. By the contrast on a hydrophobic substrate the droplet shrinks steadily and the rate of evaporation decreases with constant rate. In this case no signs of self organization were detected. As a concentration increases the aggregates of nanotubes that are distributed in a droplet grow but they cannot escape the droplet and deposit on the substrate. As a droplet shrinks steadily all the components move with it and gather at the center creating a clot. The results may be used in production of functional and combined materials and as a method of segregation of colloids.

**Keywords:** carbon nanotubes, aerosol, aggregation, entropic self-organization, depletion forces.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/635>

### ACKNOWLEDGMENTS

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-43-360281 r\_a).

### REFERENCE

1. Minton A. P. *J. of Cell Science*, 2015, vol. 119, no. 14, pp. 2863–2869. DOI: <https://doi.org/10.1242/jcs.03063>
2. Minton A. P. *J. of Biological Chemistry*, vol. 276, no. 14, pp. 10577–10580. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.r100005200>
3. Barry E., Dogic Z. *PNAS*, 2010, vol. 107, no. 23, pp. 10348–10353. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1000406107>
4. Chebotareva N. A., Kurganov B. I., Livanova N. B. *Biochem.*, 2004, vol. 69, № 11, p. 1239.
5. Florian Huber, Dan Strehle, Joerg Schnauss, Josef Kas. *New J. Physics*, 2015, vol. 17, p. 043029. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/4/043029>
6. Rabani E., Reichman D. R., Geissler P. L., Brus L. E. *Nature*, 2003, vol. 426, pp. 271–274. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02087>
7. Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., et al. *Nature*, 1997, vol. 389, pp. 827–829. DOI: <https://doi.org/10.1038/39827>
8. Grzelczak M., Vermant J., Furst E. M., et al. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 7, pp. 3591–3605. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn100869j>
9. Gunes D. G., Scirocco R., Mewis J., Vermant J. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2008, vol. 155, pp. 39–50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.05.003>
10. Sho Asakura, Fumio Oosawa *J. Polymer Science Part A: General Papers*, 1958, vol. 33, no. 126, pp. 183–192. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1203312618>

11. Bishop K. J., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A. *Small*, 2009, vol. 5, no. 14, pp. 1600–1630. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200900358>
12. Hai-Dong Deng, Guang-Can Li, Hai-Ying Liu. *Optics Express*, 2012, vol. 20, no. 9, p. 9616. DOI: <https://doi.org/10.1364/oe.20.009616>
13. Jessy L. B., Asaph Widmer-Cooper, Michael F. T., et al. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 195–201. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903187v>
14. Wulfert R., Seifert U., Speck T. *Soft Matter*, 2017, vol. 13, no. 48, pp. 9093–9102. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7sm01737e>
15. Hong-Ren Jiang, Hirofumi Wada, Natsuhiko Yoshinaga, Masaki Sano. *Physical Review Letters*, 2009, vol. 102, p. 208301. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.208301>
- 

*Долгих Игорь Игоревич* – аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (908) 1468527, e-mail: [dolgh\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgh_igor@yahoo.com)

*Битюцкая Лариса Александровна* – к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; тел.: +7 (951) 8789667, e-mail: [me144@mail.ru](mailto:me144@mail.ru)

*Igor I. Dolgih* – Postgraduate Student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (908) 1468527, e-mail: [dolgh\\_igor@yahoo.com](mailto:dolgh_igor@yahoo.com)

*Larisa A. Bitutskaya* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Voronezh, Russia; tel.: +7 (951) 8789667, e-mail: [me144@mail.ru](mailto:me144@mail.ru)

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Научный журнал «Конденсированные среды и межфазные границы» принимает к публикации статьи по специальностям: 02.00.01 Неорганическая химия; 02.00.04 Физическая химия, 02.00.05 Электрохимия; 02.00.21 Химия твердого тела; 01.04.07 Физика конденсированного состояния по следующим разделам:

- Атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ.
- Фазовые равновесия и процессы дефектообразования.
- Кинетика и динамика кластерно-фрактальных превращений при фазовых переходах первого рода.
- 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.

**Обращаем внимание наших авторов, что в связи с подготовкой журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» к включению в международную базу данных библиографического описания и научного цитирования «Scopus» существенно изменены правила оформления предоставляемых рукописей.** Главная цель изменений состоит в том, чтобы сделать основные положения и выводы публикуемых в журнале статей доступными для широкой зарубежной аудитории, не владеющей русским языком.

**References (DOI).** Особое значение теперь приобретают англоязычная аннотация к статье и переведенный на английский язык список использованной автором литературы (**References**) с указанием DOI для каждого источника, поскольку именно они, а не текст самой статьи, находят отражение в системе «Scopus», и по содержанию и информативности должны привлечь внимание зарубежных читателей к теме статьи. Проверять наличие DOI у источника следует на сайте <http://search.crossref.org/> Для получения DOI нужно ввести в поисковую строку название источника на английском языке.

**Название публикации.** Для написания в References ссылки на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романс-

кий алфавит, языках) следует использовать ТРАСЛИТЕРАЦИЮ и ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД НА АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК (в квадратных скобках). Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <http://translit.ru> (стандарт транслитерации – BSI; настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки (in Russ.).

**Название издания (журнала).** Для списка References в ссылке на статью из русскоязычного журнала следует указать либо транслитерированное название журнала, либо переводное, которое нужно взять с официального сайта журнала. Не следует самостоятельно переводить названия журналов.

**Место издания** в References всегда следует указывать **на английском языке** (не в транслитерации) и полностью (без сокращений), т.е. Moscow, а не «Moskva» и не «М.», Saint Petersburg, а не «Sankt Peterburg» и не «SPb».

**Название издательства/издателя.** В отличие от места издания, название издательства для ссылок в References следует **только транслитерировать** (за исключением случаев наличия у издателя параллельного официального англоязычного названия).

### РАСПОЛОЖЕНИЕ МАТЕРИАЛА В СТАТЬЕ

#### *Общие параметры*

Рукописи следует предоставлять в формате doc (**Word 2007–2013**).

Объем статьи – не более 1 п. л. (40 тыс. знаков с учетом пробелов).

Параметры страницы: верхнее поле 3, нижнее 2, левое 3.5, правое 2 см.

Шрифт 12 Times New Roman.

Отступ первой строки – 1.25; межстрочный интервал 1.5.

Название статьи – 12 pt п/ж по центру прописными.

© 2018 автор — 12 pt п/ж по центру строчными.

Подзаголовки внутри статьи 12 pt светлым прописными.

Сноски: 11 pt, межстрочный интервал 1, без отступа.

Без автоматической расстановки переносов.

Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку.

Для названий соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Размерность дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

**Пример оформления статьи**  
УДК 546.56.289.76.22

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm

© 2018 Ю. А. Ермакова<sup>1</sup>, С. В. Кузнецов<sup>1</sup>,  
М. Н. Маякова<sup>1</sup>, В. В. Воронов<sup>1</sup>,  
Р. П. Ермаков<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
РАН, ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Научный центр волоконной оптики РАН,  
ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.12.2016

**Аннотация.** Аннотация на русском языке должна быть компактной (укладываться в один абзац, объем до 600 знаков).

**Ключевые слова:** (до 10 слов).

### ВВЕДЕНИЕ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке.....

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Пример оформления библиографических ссылок

#### Статьи в журналах

1. Кушнир С. Е., Казин П. Е., Трусов Л. А., Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 6, с. 739-760. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEN004250>

2. Teinz K., Wuttke S., Börno F., et al. // *J. Catalys.*, 2011, vol. 282, pp. 175–182. DOI:10.1016/j.jcat.2011.06.013

#### Книги и монографии

3. Коровин Н. В. *Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике*. М.: Металургиздат, 1962, 136 с.

4. Rogalski A. *Infrared Detectors, Second Edition*. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2011, 898 p. DOI: 10.1201/b10319

#### Диссертации

5. Прокин А. Н. *Некоторые вопросы физикохимии синтетического и природного дисульфида железа*. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1980, 225 с.

#### Материалы конференции

6. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники*, сборник трудов IX Международной конференции, 7–10 июля 2014 г., Санкт-Петербург, 2014, с. 356–357.

#### База данных в интернете

7. Кондратьев В. Б. *Глобальная фармацевтическая промышленность*. URL: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmaceuticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmaceuticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html). (дата обращения 23.06.2013)

#### Патенты

8. Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопечев Б. В. Патент РФ, № 2548089, 2015.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm POWDERS

© 2017 Yu. A. Ermakova<sup>1</sup>, S. V. Kuznetsov<sup>1</sup>,  
M. N. Mayakova<sup>1</sup>, V. V. Voronov<sup>1</sup>, R. P. Ermakov<sup>2</sup>,  
P. P. Fedorov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS,  
38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup>Scientific Researcher, Fiber Optics Research Center  
RAS, 38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Received 06.12.2016

**Abstract.** Аннотация на английском языке должна отражать основное содержание статьи, описывать главные цели и способы проведения исследования, суммировать наиболее важные результаты исследования и их научное значение, следовать логике построения статьи, быть написана грамотным английским языком с использованием специальной англоязычной терминологии. **Объем не менее 250-300 слов.** Аннотации в 1–2 предложения не принимаются! В аннотации не должно быть литературных ссылок, аббревиатур и сокращений

**Abstract** включает следующие аспекты содержания статьи:

- предмет, тему, цель работы (**purpose**);
- метод или методологию проведения работы (**methods and methodology**);

- результаты работы, область применения результатов (**results**);
- выводы (**conclusions**);
- заканчиваться ключевыми словами (**Keywords**).

Keywords:

#### REFERENCES

#### Пример оформления библиографических ссылок

##### Статьи в журналах

1. Kushnir S. E., Kazin P. E., Trusov L. A., Tret'yakov Yu. D. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2012, vol. 81, no. 6, p. 560. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004250>

2. Teinz K., Wuttke S., Börno F., Eicher J., Kemnitz E. *J. Catalys.*, 2011, vol. 282, pp. 175–182. DOI:10.1016/j.jcat.2011.06.013

##### Книги и монографии

3. Korovin N. V *Novye pokrytiya i elektrolity v gal'vanotekhnike*. [New Coatings and Electrolytes in Electroplating]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962, 136 p. (in Russ.)

4. Rogalski A. *Infrared Detectors, Second Edition*. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2011, 898 p. DOI: 10.1201/b10319

##### Диссертации

5. Prokin A. N. *Some Questions of Physical Chemistry of Synthetic and Natural Iron Disulfide*. Diss. cand. chem. sci. Voronezh, 1980, 225 p. (in Russ.)

##### Материалы конференции

6. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. *Amorphous & Microcrystalline Semiconductors*, Proc. 9th Int. Conf., July 7–10, 2014, St. Petersburg, 2014, pp. 356–357.

##### База данных в интернете

7. Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmatsevticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmatsevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html). (accessed 23.06.2013)

##### Патенты

8. Tomina E. V., Mittova I. Ja., Burceva N. A., Sladkovevtcev B. V. Patent RF, no. 2548089, 2015. (in Russ.)

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was supported by.....*

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ермакова Юлия Александровна – аспирант, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Про-

хорова РАН; тел.: +7 (499) 5038721, e-mail: julia.r89@mail.ru

Ермакова Юлия А. – postgraduate student, Junior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038721, e-mail: julia.r89@mail.ru

Кузнецов Сергей Викторович – к. х. н., с. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038721, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Кузнецов Сергей В. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038721, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Федоров Павел Павлович – д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, тел.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Федоров Павел Р. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Laboratory Head, A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS; ph.: +7 (499) 5038292, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

НАЗВАНИЯ ТАБЛИЦ И ПОДРИСУНОЧНЫЕ ПОДПИСИ (на русском и английском языках)

#### ТАБЛИЦЫ И РИСУНКИ ОФОРМЛЕНИЕ ТАБЛИЦ И ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Таблицы и иллюстрации прилагаются на отдельных листах в конце статьи. Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. **Названия рисунков и таблиц, а также все обозначения на полях рисунков и в столбцах таблиц должны быть переведены на английский язык.** В качестве десятичного разделителя на осях графиков и в тексте статьи применяется точка, а не запятая. Подписи к рисункам располагаются на отдельной странице после сведений об авторах в конце статьи.

Рисунки рекомендуется готовить с применением компьютеров. Размер рисунка не должен превышать 150×200 мм. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Приведение на рисунках структурных и других формул нежелательно.

#### ЭЛЕКТРОННАЯ ВЕРСИЯ СТАТЬИ

Электронная версия может быть приложена на любом электронном носителе или прислана по

электронной почте: kcmf@main.vsu.ru. Большие по объему статьи следует пересылать в сжатом виде при использовании стандартных архиваторов (например, zip).

Электронная версия должна быть идентична бумажной версии. Рисунки и графики предоставляются отдельными файлами **с графическим расширением**. Каждый файл должен содержать один рисунок. **При наличии формул они набираются в редакторе MS Equation 3.0 или Math Type.**

При подготовке графических файлов полезны следующие рекомендации:

а) для растровых рисунков использовать формат TIF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

б) векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw (до версии 9.0), Adobe Illustrator (до версии 8.0), в формате EPS;

в) для фотографий использовать формат TIF с разрешением не менее 300 dpi.

Графический материал можно также представлять в формате PDF.

#### **РЕЦЕНЗИРОВАНИЕ**

Все статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому (анонимному) рецензированию и в случае положительной рецензии – научному и техническому редактированию.

#### **КОРРЕКТУРА**

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.

#### **ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ**

Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Статья должна быть подписана всеми авторами. Статья, содержащая результаты исследований, проведенных в российском учреждении, должна обязательно иметь направление и экспертное заключение этого учреждения.

Материал представляется в редакцию:

**Россия, 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, ком. 351, Воронежский государственный университет, химический факультет, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»**

**Плата с авторов за публикацию статей не взимается.**

**Внимание! Статьи, оформленные с нарушением правил, редакцией не принимаются и будут возвращаться авторам без их рассмотрения по существу.**

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

2018. Том 20, № 4

Дата выхода в свет 24.12.2018

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,0.

Тираж 70 экз. Заказ 854

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