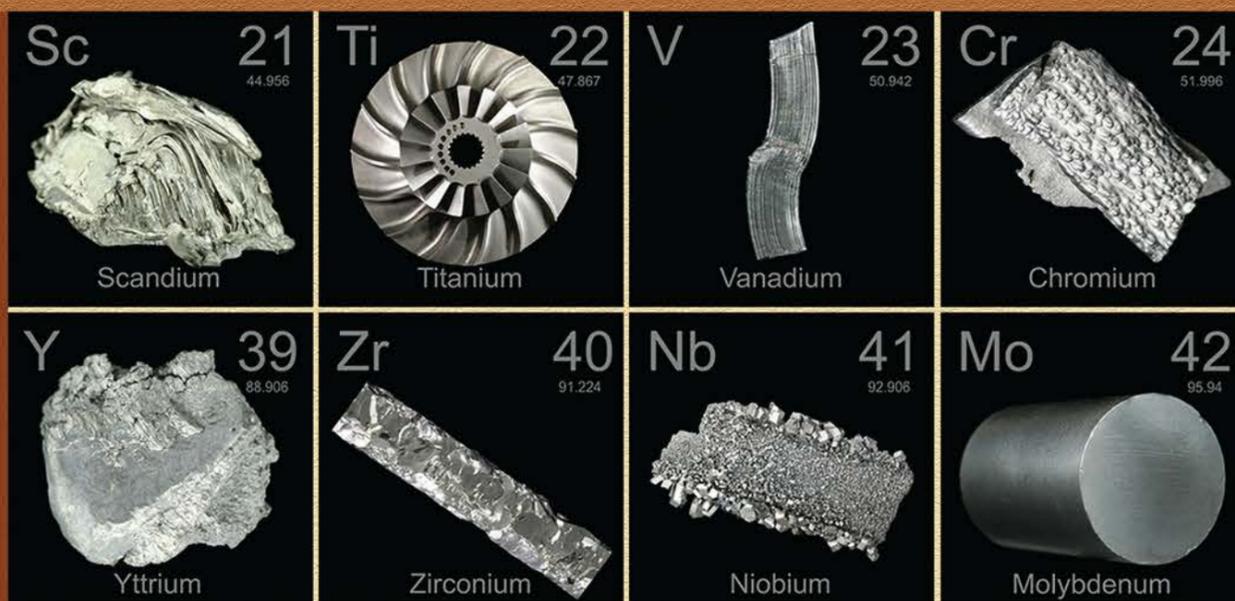


# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

## CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

ТОМ 20, № 3  
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. Черноголовка); **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. Туттов**, д-р хим. наук, (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. Беллеще**, 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. (ВГУ, Минск, Беларусь); **Ф. Шольц**, д-р наук, проф. (Институт биохимии университета Грейфсвальд, Германия); **М. Викклер**, 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

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

2018. Том 20, № 3

Дата выхода в свет 24.09.2018

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,2.  
Тираж 70 экз. Заказ 597

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

# 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

Том 20, № 3, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

- ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В РАЗРАБОТКЕ ТЕЛЛУРИДОВ ТАЛЛИЯ-РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ  $Tl_5Te_3$  И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ НА ИХ ОСНОВЕ. ОБЗОР**  
*Имамалиева С. З.*.....332
- БОРАТ АЛЮМИНИЯ И МЕТОДЫ ЕГО СИНТЕЗА. ОБЗОР**  
*Яроцкая Е. Г., Федоров П. П.* .....348
- ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН НА РАЗВИТИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ**  
*Акберова Э. М., Костылев Д. В., Васильева В. И.* .....354
- МОДИФИКАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ПРИ КОСВЕННОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА**  
*Алемасова А. С., Щепина Н. Д., Чуприна А. Н., Сергеева А. С., Добрыдин А. В.*.....364
- СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**  
*Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В.* .....373
- ВЛИЯНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ**  
*Быковский Д. В., Сомотин А. В., Лавлинская М. С., Кузнецов В. А., Корыстина Л. А., Сорокин А. В.*....378
- АСМ-АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ПРОФИЛИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНО-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ ПОСЛЕ КОНТАКТА С ФЕНИЛАЛАНИНОМ**  
*Голева Е. А., Васильева В. И., Абрамова Е. О.*.....384
- ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ**  
*Каныгина О. Н., Филяк М. М., Овечкин М. В., Гусловская Л. Н.* .....394
- ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР  $a\text{-Si/ZrO}_2$  И  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ XANES ИССЛЕДОВАНИЙ**  
*Коюда Д. А., Терехов В. А., Ершов А. В., Паринаова Е. В., Пислярук А. К., Карабанова И. А., Турищев С. Ю.* .....401

<b>СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С N-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА ПАКЛИТАКСЕЛ ИЗ АССОЦИАТА С СОПОЛИМЕРОМ</b> <i>Кузнецов В. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Быковский Д. В.</i> .....	413
<b>РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА С ИНТЕГРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ <math>\text{NaGdF}_4:\text{Eu}</math> ДЛЯ ФОТОНИКИ</b> <i>Кузнецов С. В., Седов В. С., Мартыянов А. К., Пройдакова, Ральченко В. Г., Батыгов С. Х., Воронов В. В., Япрынцев А. Д., Иванов В. К., Федоров П. П.</i> .....	424
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА</b> <i>Перцев В. Т., Леденев А. А., Рудаков О. Б.</i> .....	432
<b>ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ НА Z-СРЕЗЕ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ</b> <i>Петухов И. В., Мушинский С. С., Пермякова М. А., Кичигин В. И., Малинина Л. Н., Волынцев А. Б.</i> ....	443
<b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ <math>\text{CdS-ZnS}</math>, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ</b> <i>Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нитута А. Н., Звягина О. В., Проскурина Е. Ю.</i> .....	452
<b>РАВНОВЕСНЫЙ ОБЪЕМ МАЛОЙ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ</b> <i>Сокуров А. А.</i> .....	460
<b>ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА <math>\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6</math> ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГАХ</b> <i>Терновая В. Е., Ивков С. А., Мазалов А. Б., Рябцев С. В., Домашевская Э. П.</i> .....	468
<b>ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР <math>\alpha\text{-Si/ZrO}_2</math> И <math>\alpha\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2</math> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА</b> <i>Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Ершов А. В., Вайнер Ю. А., Куликова Т. В., Агапов Б. Л., Зинченко Е. Н., Гречкина М. В., Усольцева Д. С., Терехов В. А.</i> .....	477
<b>ХИМИЧЕСКОМУ ФАКУЛЬТЕТУ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА 85 ЛЕТ</b> <i>Кондрашин В. Ю., Крысанов В. А., Семенов В. Н.</i> .....	486
<b>ПОЗДРАВЛЯЕМ ПРОФЕССОРА В. Н. СЕМЕНОВА</b> .....	496
<b>ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ</b> .....	497

# CONTENTS

Volume 20, № 3, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>PHASE DIAGRAMS IN THE DEVELOPMENT OF THALLIUM-REE TELLURIDES WITH <math>Tl_5Te_3</math> STRUCTURE AND MULTICOMPONENT PHASES BASED ON THEM. OVERVIEW</b> <i>Imamaliyeva S. Z.</i> .....	332
<b>ALUMINUM BORATE AND METHODS OF ITS SYNTHESIS. OVERVIEW</b> <i>Yarotskaya E. G., Fedorov P. P.</i> .....	348
<b>THE EFFECT OF THE DISPERSITY OF SULFOCATION-EXCHANGER OF HETEROGENEOUS MEMBRANES ON THE DEVELOPMENT OF DIFFUSION BOUNDARY LAYERS UNDER INTENSIVE CURRENT MODES</b> <i>Akberova E. M., Kostylev D. V., Vasil'eva V. I.</i> .....	354
<b>MODIFICATION OF ANALYTICAL FORMS IN INDIRECT ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF PHOSPHORUS</b> <i>Alemasova A. S., Shchepina N. D., Chuprina A. N., Sergeeva A. S., Dobrydin A. V.</i> .....	364
<b>A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CONTENTS OF INTERFACIAL REGIONS AND THEIR INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES</b> <i>Atlukhanova L. B., Kozlov G. V.</i> .....	373
<b>THE INFLUENCE OF POLYSILOXANE DICARBOXYLIC ACID ON STYRENE BUTADIENE LATEX PROPERTIES</b> <i>Bykovskiy D. V., Samotin A. V., Lavlinskaya M. S., Kuznetsov V. A., Korystina L. A., Sorokin A. V.</i> .....	378
<b>AFM-ANALYSIS OF THE SURFACE OF THE PROFILED SULFOCATION-EXCHANGE MEMBRANE AFTER ITS CONTACT WITH PHENYLALANINE</b> <i>Goleva E. A., Vasil'eva V. I., Abramova E. O.</i> .....	384
<b>THERMO-INDUCED PHASE-MORPHOLOGICAL TRANSFORMATIONS IN THE FILMS OF POROUS ANODIC ALUMINA FROM SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS</b> <i>Kanygina O. N., Filyak M. M., Ovechkin M. V., Guslovskaya L. N.</i> .....	394
<b>HIGH TEMPERATURE ANNEALING INFLUENCE ON STRUCTURE AND COMPOSITION OF <math>\alpha</math>-Si/ZrO<sub>2</sub> AND <math>\alpha</math>-SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES BY SYNCHROTRON XANES INVESTIGATIONS</b> <i>Koyuda D. A., Terekhov V. A., Ershov A. V., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., Karabanova I. A., Turishchev S. Yu.</i> .....	401

CONTENTS

<b>SYNTHESIS OF THE CARBOXYMETHYL CELLULOSE AND N-VINYLMIDAZOLE GRAFT-COPOLYMERS AND RELEASE INVESTIGATION OF ANTITUMOR DRUG <i>PACLITAXEL</i> FROM THE COPOLYMER ASSOCIATE</b> <i>Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Bykovskiy D. V.</i> .....	413
<b>X-RAY LUMINESCENT COMPOSITES BASED ON POLYCRYSTALLINE DIAMOND WITH INTEGRATED <math>\text{NaGdF}_4:\text{Eu}</math> NANOPARTICLES FOR PHOTONICS</b> <i>Kuznetsov S. V., Sedov V. S., Martyanov A. K., Proydakova V. Yu., Ralchenko V. G., Batygov S. Kh., Voronov V. V., Yapyrintsev A. D., Ivanov V. K., Fedorov P. P.</i> .....	424
<b>PHYSICAL AND CHEMICAL APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF EFFECTIVE ORGANOMINERAL ADDITIVES FOR CONCRETE</b> <i>Pertsev V. T., Ledenev A. A., Rudakov O. B.</i> .....	432
<b>PECULIARITIES OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN PROTON EXCHANGED LAYERS OF Z-CUT LITHIUM NIOBATE CRYSTAL DURING ANNEALING</b> <i>Petukhov I. V., Mushinsky S. S., Permyakova M. A., Kichigin V. I., Malinina L. N., Volyntsev A. B.</i> .....	443
<b>SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE CdS-ZnS FILMS DOPED BY COPPER IONS</b> <i>Samofalova T. V., Semenov V. N., Nituta A. N., Zvyagina O. V., Proskurina E. Yu.</i> .....	452
<b>EQUILIBRIUM VOLUME OF A SMALL SESSILE DROP</b> <i>Sokurov A. A.</i> .....	460
<b>PHASE TRANSFORMATIONS OF <math>\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6</math> POWDER ALLOY IN SELECTIVE LASER MELTING AND HIGH TEMPERATURE ANNEALING</b> <i>Ternovaya V. E., Ivkov S. A., Mazalov A. B., Ryabtsev S. V., Domashevskaya E. P.</i> .....	468
<b>STRUCTURE AND COMPOSITION EVOLUTION <math>a\text{-Si}/\text{ZrO}_2</math> AND <math>a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2</math> MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES UNDER HIGH TEMPERATURE ANNEAL</b> <i>Turishchev S. Yu., Koyuda D. A., Ershov A. V., Vainer Yu. A., Kulikova T. V., Agapov B. L., Zinchenko E. N., Grechkina M. V., Usoltseva D. S., Terekhov V. A.</i> .....	477
<b>CHEMICAL FACULTY OF THE VORONEZH STATE UNIVERSITY CELEBRATES 85th ANNIVERSARY</b> <i>Kondrashin V. Yu., Krysanov V. A., Semenov V. N.</i> .....	486
<b>CONGRATULATIONS TO PROFESSOR V. N. SEMENOV</b> .....	496
<b>RULES FOR AUTHORS</b> .....	497

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В РАЗРАБОТКЕ ТЕЛЛУРИДОВ ТАЛЛИЯ-РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ $Tl_5Te_3$ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ НА ИХ ОСНОВЕ ОБЗОР

© 2018 С. З. Имамалиева

*Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан  
e-mail: Samira9597a@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.06.2018

**Аннотация.** Тройные структурные аналоги  $Tl_5Te_3$  представляет значительный научный и практический интерес как перспективные функциональные материалы, обладающие термоэлектрическими, оптическими, магнитными свойствами, а также топологически защищенными поверхностными состояниями и сверхпроводимостью. В работе проведена систематизация литературных данных по тройным лантаноидсодержащим структурным аналогам этого соединения и многокомпонентным фазам на их основе. Особое внимание уделено работам в области фазовых равновесий в тройных и более сложных системах, образующих фазы – структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ . Рассмотрены особенности кристаллической структуры, термодинамические и некоторые физические свойства указанных соединений и фаз переменного состава.

**Ключевые слова:** халькогениды таллия, структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ , теллуриды таллия-РЗЭ, кристаллическая структура, фазовые диаграммы, твердые растворы, термоэлектрические материалы.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>

### ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды металлов давно находятся в поле зрения исследователей, как ценные функциональные материалы [1–5]. В последние годы развитие наноматериаловедения [3–5], открытие графена [6], топологических изоляторов [7] и других уникальных неорганических материалов дало мощный толчок исследованиям в области химии и материаловедения халькогенидов металлов. Наноструктурированные халькогениды металлов перспективны для создания нового поколения эффективных устройств преобразования и хранения энергии, включая топливные элементы, солнечные элементы, литийионные батареи, суперконденсаторы и т.д. [4]. Кроме того, 2D-халькогениды переходных металлов благодаря своим уникальным физическим свойствам оказались перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах нового поколения [5, 8].

Халькогениды металлов, многокомпонентные фазы и композиты на их основе также явля-

ются ценными термоэлектрическими материалами [9–11].

Недавние исследования показали, что слоистые теллуриды и селениды некоторых металлов, в частности соединения  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  со структурой тетрадимита и их тройные структурные аналоги являются топологическими изоляторами (ТИ) [12–15]. Топологический изолятор – это особое квантовое состояние вещества, которое будучи изолятором в объеме, демонстрирует высокую спинполяризованную проводимость на поверхности, что делает их чрезвычайно привлекательными для разнообразных практических применений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [15, 16].

Сложные халькогениды таллия представляют интерес как топологические изоляторы [17, 18], полуметаллы Вейля [19, 20] и термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [10, 21–23]. Некоторые из этих соединений обладают фотопроводимостью и перспективны для

применения в качестве детекторов  $\gamma$ - и рентгеновского излучений [24, 25].

Таллий, в силу своего положения в Периодической системе элементов, в одних и тех же соединениях может обладать двумя степенями окисления (+1 и +3). Наиболее устойчива степень окисления +1, соединения трехвалентного таллия менее стабильны [26]. Кроме того, для него также характерно образование соединений, в которых он формально имеет промежуточную степень окисления, т.е. часть атомов таллия имеет степень окисления +1, а другая часть +3. При степени окисления +1 по химическому и кристаллохимическому поведению он похож на щелочные металлы, однако его электроотрицательность выше. Замена щелочного металла на таллий в соединении может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны, повышению электропроводности, и, следовательно, увеличению термоэлектрической добротности материала. Кроме того, таллий – тяжелый элемент, поэтому его введение в кристаллическую решетку должно привести к уменьшению теплопроводности, что также ведет к увеличению термоэлектрической добротности материала [10, 27].

Субтеллурид  $Tl_5Te_3$  оказался одним из наиболее подходящих матричных соединений для получения новых тройных соединений – структурных аналогов и многокомпонентных фаз. Согласно фазовой диаграмме системы  $Tl-Te$  [28, 29], это соединение плавится конгруэнтно при 725 К и является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности (34.5–38 ат. %  $Te$ ). Благодаря особенностям кристаллической структуры [30, 31],  $Tl_5Te_3$  имеет ряд тройных структурных аналогов. Особенности кристаллической структуры  $Tl_5Te_3$  и его тройных аналогов подробно описаны ниже.

Общеизвестно, что разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных неорганических фаз и материалов связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем [32–34]. При этом наибольший интерес представляют системы, в которых можно ожидать образование структурных аналогов известных бинарных и тройных соединений или твердых растворов на их основе.

В настоящем обзоре систематизированы экспериментальные данные по изучению фазовых равновесий в тройных системах  $Tl-Ln-Te$  в областях составов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ , образующих соединения со структурой  $Tl_5Te_3$ ; рассмотрены работы по физико-химическому исследованию мно-

гокомпонентных систем, составленных из  $Tl_5Te_3$  и его структурных аналогов; приведены данные по кристаллической структуре, термодинамическим и некоторым физическим свойствам фаз указанного типа.

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Тройные структурные аналоги  $Tl_5Te_3$  и сложные фазы на их основе обладают рядом уникальных функциональных свойств, что делает их весьма перспективными для применения в различных областях современных высоких технологий.

### Термоэлектрические свойства

Соединение  $Tl_5Te_3$  и его тройные структурные аналоги привлекают внимание исследователей, прежде всего, как потенциальные термоэлектрические материалы [35–55].

Согласно прогнозам А. Иоффе, сделанным еще в середине прошлого столетия [27], высокой термоэлектрической эффективностью должны обладать узкозонные полупроводники, образованные *5p*- и *6p*-элементами. Такие фазы должны иметь высокие значения фактора мощности  $S^2\sigma$  ( $S$  – термоэдс,  $\sigma$  – электропроводность), так как элементы, входящие в их состав, имеют высокие концентрации носителей тока. Кроме того, они должны обладать низкой теплопроводностью ( $\kappa$ ), поскольку их кристаллическая структура состоит из тяжелых атомов. Поэтому первые термоэлектрические материалы были получены на основе теллуридов висмута, сурьмы и свинца с термоэлектрической добротностью ( $ZT = S^2\sigma T \kappa^{-1}$ ) около 0.6–0.8 при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что некоторые тройные структурные аналоги  $Tl_5Te_3$  обладают достаточно высокими термоэлектрическими показателями. Так, для  $Tl_9BiTe_6$  коэффициент добротности  $ZT$  составляет ( $ZT = 0.65$  при 300 К и  $ZT = 1.2$  при 500 К) [37, 38], для  $Tl_9SbTe_6$  0.84 (500 К) [39], для  $Tl_8GeTe_5$   $ZT = 0.19$  (300 К) и  $ZT = 0.60$  (700 К) [40], для  $Tl_4SnTe_3$   $ZT = 0.74$  (673 К), для  $Tl_4PbTe_3$   $ZT = 0.71$  (673 К) [41].

Как видно, среди указанных соединений наибольшим термоэлектрическим показателем обладает  $Tl_9BiTe_6$  [37, 38]. Термоэлектрические характеристики  $Tl_9BiTe_6$  обусловлены, в основном, чрезвычайно низкой теплопроводностью [0.39 Вт/м·К при 300 К], связанной с особенностями кристаллической структуры этого соединения. Наличие большого числа тяжелых атомов (более 66 %) в  $Tl_9BiTe_6$ , а также чередование  $Tl$  и  $Bi$  в октаэдрических пози-

циях приводит к уменьшению теплопроводности этого соединения, и, как следствие, к большому коэффициенту термоэлектрической добротности.

Изучение сплавов составов  $Tl_{10-x}Sn(Pb)_xTe_6$  [45, 46] показало, что наилучшие термоэлектрические характеристики демонстрируют фазы составов  $Tl_{8.05}Sn_{1.95}Te_6$  ( $ZT = 1.26$ ) и  $Tl_{8.10}Pb_{1.90}Te_6$  ( $ZT = 1.46$ ) при 685 К. Сравнение этих показателей с данными [41] для  $Tl_4SnTe_3$  и  $Tl_4PbTe_3$  показывает увеличение термоэлектрической добротности на 75 и 90 %. Авторы [46] предполагают, что эти показатели могут быть улучшены путем оптимизации размера частиц, наноструктурирования или частичной замены Se на Te.

Определение фактора мощности в наноструктурных твердых растворах  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$  [47] показало, что максимальный коэффициент мощности наблюдается при  $x = 1.75$ , что приводит к повышению термоэлектрической добротности.

В работах [48–50] с целью улучшения термоэлектрической добротности проведено легирование  $Tl_9BiTe_6$  и  $Tl_9SbTe_6$  атомами Sn и Pb. Так, авторы [48] показали, что наилучшие термоэлектрические показатели при 500 К демонстрируют фазы с составами  $Tl_9Bi_{0.95}Sn_{0.05}Te_6$  ( $ZT = 0.95$ ),  $Tl_9Bi_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$  (0.94),  $Tl_9Sb_{0.97}Sn_{0.03}Te_6$  (0.83) и  $Tl_9Sb_{0.95}Pb_{0.05}Te_6$  (0.71). Согласно же результатам работы [49], составы  $Tl_{8.33}Sn_{1.12}Bi_{0.55}Te_6$  (575 К) и  $Tl_{8.67}Sn_{0.50}Bi_{0.83}Te_6$  (525 К) обладают  $ZT = 0.6$ , что несколько выше, чем для фаз  $Tl_{10-x}Sn_xTe_6$ .

Изучение влияния наноразмерных гетероструктур на термоэлектрическую добротность [51] показало, что для состава  $(Tl_{4.5}Bi_{0.5}Te_3)_{0.6}(TlInTe_2)_{0.4}$   $ZT = 0.8$  при 600 К. Авторы предполагают, что наноразмерные частицы с размерами около 100–200 нм уменьшают теплопроводность при этой температуре.

В последние годы теллуриды таллия-РЗЭ типа  $Tl_9LnTe_6$  привлекают внимание исследователей как перспективные материалы, сочетающие термоэлектрические и магнитные свойства [52–56]. Предполагается [54], эти соединения могут обладать хорошими термоэлектрическими свойствами, как и  $Tl_9BiTe_6$ , поскольку введение в кристаллическую решетку типа  $Tl_5Te_3$  атомов лантаноидов, более легких, чем таллий и висмут, должно привести к значительной флуктуации масс в четырехкратных позициях кристаллической решетки и как результат – к уменьшению теплопроводности и улучшению термоэлектрических показателей. Как показали исследования [53],  $Tl_9GdTe_6$  проявляет низкий термоэлектрический показатель (0.10 при 550 К), что связано с малым

коэффициентом Зеебека. Среди соединений состава  $Tl_9LnTe_6$  наибольшие значения  $ZT$  имеют  $Tl_{8.98}Nd_{1.02(6)}Te_6$  и  $Tl_{8.99}Sm_{1.01(7)}Te_6$  ( $ZT \approx 0.20$  при 550 К) [54], а также  $Tl_9LaTe_6$  ( $ZT = 0.21$  при 581 [52] и  $ZT = 0.57$  при 600 К [55]).

Соединения  $Tl_9LnTe_6$  (Ln-Ce, Pr, Sm, Tb) проявляют также парамагнитные свойства с магнитным моментом 2.07 ( $Tl_9CeTe_6$ ), 3.25 ( $Tl_9PrTe_6$ ) и 9.67 ( $Tl_9TbTe_6$ ) [56].

В заключение отметим, что ряд других сложных халькогенидов таллия проявляют термоэлектрические свойства. Например, термоэлектрическая добротность  $Ag_9TlTe_5$  равна 1.23 при 700 К [57],  $Tl_2GeTe_5$   $ZT = 0.10$  при 250 [40],  $Tl_2GeTe_3$   $ZT = 0.29$  (473 К) [41],  $TlSbTe_2$   $ZT = 0.87$  (715 К) [42],  $TlBiTe_2$   $ZT = 0.15$  (760 К) [43],  $TlAgTe$   $ZT = 0.61$  (580 К) [43], а  $TlGdTe_2$   $ZT = 0.5$  (550 К) [53].

### Топологически защищенные поверхностные состояния и сверхпроводимость

Открытие трехмерных топологических изоляторов [7] стимулировал поиск материалов, сочетающих топологические поверхностные состояния и объемную сверхпроводимость. В работах [58–63] показано, что  $Tl_5Te_3$  и его тройные аналоги ( $Tl_4SnTe_3$ ,  $Tl_4PbTe_3$ ) являются идеальными материалами для изучения действия сильного спин-орбитального взаимодействия на сверхпроводимость. При изучении фазы переменного состава  $Tl_{5-x}Sn_xTe_3$  установлено [59, 60], что она проявляет объемную сверхпроводимость в интервале  $0 \leq x \leq 0.4$  и переходит из металлического состояния при  $x = 0$  в кристаллический топологический изолятор при  $x = 1$ .

### Оптические свойства

В последние годы соединения  $Tl_4A^{IV}X_3$  ( $A^{IV}$ -Sn, Pb; X-S, Se, Te) интенсивно исследуются как потенциальные материалы для применения в инфракрасной оптоэлектронике, светодиодах (светоизлучающих диодах) и фотодетекторах, работающих в среднем и дальнем ИК-спектральных диапазонах [64–70]. Кроме того, эти материалы могут использоваться как модуляторы, устройства оптической памяти, инфракрасные фильтры и поляризаторы, а также в тонкопленочных устройствах [64].

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $Tl_5Te_3$ И ЕГО ТРОЙНЫХ АНАЛОГОВ

Кристаллическая структура  $Tl_5Te_3$  изучена в ряде работ [30, 31, 71], согласно которым это соединение кристаллизуется в тетрагональной структуре типа  $Cr_5V_3$  (пр. гр.  $I4/mcm$ ). В элементарную

ячейку входят 4 формульные единицы ( $z = 4$ ). Следует отметить, что соединения, кристаллизующиеся в структурном типе  $Cr_5V_3$ , можно разделить на два подсемейства. Селенид таллия  $Tl_5Se_3$  принадлежит к так называемому подсемейству  $In_5Bi_3$  с более низкой симметрией (пр.гр.  $P4/ncc$ ) [71].

Основными структурными элементами кристаллической решетки  $Tl_5Te_3$  (рис.1) являются октаэдры теллура, в которых атомы теллура имеют две различные позиции: часть (Te1) расположена в двух противоположных вершинах октаэдров вдоль оси  $c$ , а другая часть (Te2) занимают остальные позиции. Атомы таллия по своим позициям в кристаллической решетке также подразделяются на 2 типа: часть катионов – Tl(1) располагаются в эквивалентных позициях с кратностью 16, а другая часть – Tl(2) – в позициях с кратностью 4. Химический состав элементарной ячейки  $Tl_{16}Tl_4Te_8Te_4$ . Учитывая условие электронейтральности, можно предположить, что в позициях с кратностью 4 чередуются катионы  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ , и элементарную ячейку можно представить как  $Tl_{16}[(Tl_{0,5}^{1+}V_{0,5}^{3+})Te_3]_4$ .

Связываясь с вершинами, октаэдры образуют каркас состава  $Tl_4Te_{12}$  или  $(TlTe_3)_4$  (рис. 1a). Вокруг октаэдров образуются призмы таллия, а вокруг анионов в вершинах октаэдров формируются антипризмы таллия, которые связывают октаэдры

вдоль оси  $c$ . Призмы и антипризмы чередуются вдоль оси  $c$ . Эти структурные элементы, связываясь, создают структуру типа  $Tl_5Te_3$  с химическим составом ячейки  $Tl_{16}(TlTe_3)_4$  (рис. 1b).

В силу вышеуказанных особенностей кристаллической структуры соединения  $Tl_5Te_3$  образует ряд катион- и анионзамещенных производных. Типичными представителями катиозамещенных тройных аналогов  $Tl_5Te_3$  являются соединения типов  $Tl_9BTe_6$  (B-Sb, Bi, In, Au, лантаноиды) [72–79] и  $Tl_4ATe_3$  (A-Sn, Pb, Cu, Mo, Nd) [72, 76, 80–82]. Анионзамещенные аналоги  $Tl_5Te_3$  имеют состав  $Tl_5Te_2\Gamma$  ( $\Gamma$ – Cl, Br, I) [83–88].

Параметры кристаллических решеток  $Tl_5Te_3$  и его тройных структурных аналогов представлены в табл. 1. Как видно, в структурных аналогах  $Tl_5Te_3$  наиболее распространена пр. гр.  $I4/mcm$ , и реже встречаются  $P4/ncc, I4/m$  и  $P4/m$ .

Соединения типа  $Tl_4ATe_3$  или  $Tl_{16}[A^{2+}Te_3]_4$  образуются при замещении всех атомов таллия, находящихся в центрах октаэдров (Tl2), катионами  $A^{2+}$ . Например, в структуре  $Tl_4PbTe_3$  [89] (рис. 2a) атомы свинца располагаются в октаэдрических пустотах атомов теллура. Атомы таллия, расположенные в 16-кратных позициях (пустотах анионного каркаса), создают катионный каркас. Кристаллохимическая формула при этом имеет вид:  $Tl_{16}(PbTe_3)_4$ .

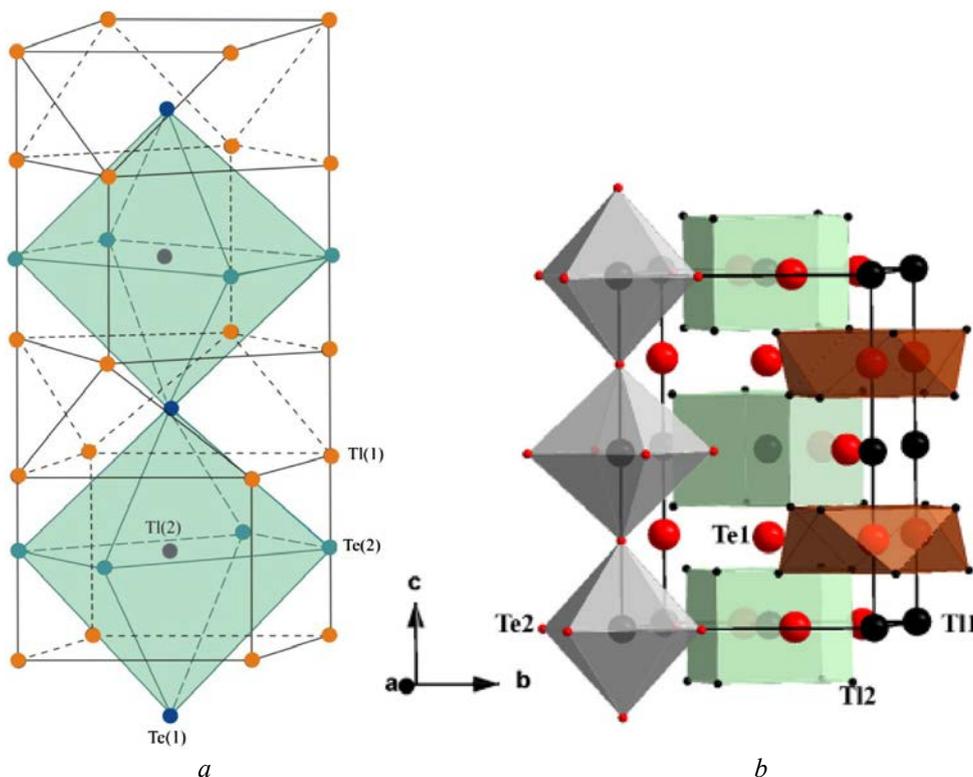


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Tl_5Te_3$ . Основной структурный элемент (a) [76], проекция на плоскость  $b, c$  (b) [56]

[Fig. 1. Crystal structure of  $Tl_5Te_3$ . The main structural element (a) [76], the projection onto the plane  $b, c$  (b) [56]]

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры  $Tl_5Te_3$ ,  $Tl_5Se_3$  и их тройных структурных аналогов  
**[Table 1.** Crystallographic parameters of  $Tl_5Te_3$ ,  $Tl_5Se_3$  and their ternary structural analogs]

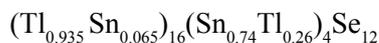
Фаза [Phase]	Пр.гр. [Space group]	Параметры тетрагональной решетки [Parameters of tetragonal lattice]			Источник [References]
		$a$ , Å	$c$ , Å	$Z$	
$Tl_5Te_3$	<i>I4/mcm</i>	8.930	12.598	4	[71]
$Tl_5Se_3$	<i>P4/ncc</i>	8.542	12.712	4	[71]
$Tl_4SnSe_3$	<i>P4/ncc</i>	8.522	12.722	4	[67]
$Tl_4SnTe_3$	<i>I4/mcm</i>	8.820	13.010	4	[80]
$Tl_4PbSe_3$	<i>P4/ncc</i>	8.5346(2)	12.6871(7)	4	[91]
$Tl_4PbTe_3$	<i>I4/mcm</i>	8.841	13.056	4	[80]
$Tl_4CuTe_3$	“_”	8.929	12.603	4	[81]
$Tl_4MoTe_3$	“_”	8.930	12.575	4	[82]
$Tl_4NdTe_3$	“_”	8.858	12.998	4	[76]
$Tl_8GeTe_5$	<i>I4/mcm</i>	8.918	13.055	2	[131]
		8.963	13.124	2	[40]
$Tl_9SbSe_6$	<i>P4/n</i>	8.571	12.644	2	[73]
$Tl_9SbTe_6$	<i>I4/m</i>	8.828	13.001	2	[73]
$Tl_9BiSe_6$	<i>P4/n</i>	8.470	12.640	2	[72]
$Tl_9BiTe_6$	<i>I4/mcm</i>	8.855	13.048	2	[74]
$Tl_9InTe_6$	“_”	8.891	12.857	2	[79]
$Tl_9AuTe_6$	“_”	8.925	12.792	2	[79]
$Tl_9LaTe_6$	“_”	8.93175(8)	13.1575(2)	2	[55]
		8.917(3)	13.118(4)	2	[52]
	“_”	8.8879(1)	13.0765(2)	2	[55]
$Tl_9CeTe_6$	“_”	8.937(3)	12.755(4)		[56]
	“_”	8,890	13.015	2	[77]
	“_”	8.9055(1)	13.0934(2)	2	[54]
$Tl_9PrTe_6$	“_”	8.943(5)	13.029(7)	2	[56]
	“_”	8.895(3)	12.998(5)	2	[55]
$Tl_9NdTe_6$	“_”	8.855,	13.010	2	[76]
	“_”	8.871(4)	13.002(6)	2	[54]
$Tl_9SmTe_6$	“_”	8.888	13.013	2	[77]
	“_”	8.8937(2)	12.9088(5)	2	[56]
$Tl_9GdTe_6$	“_”	8.894(6)	12.909(9)	2	[54]
	“_”	8.870(3)	13.027(10)	2	[99]
	“_”	8.860(3)	12.993(5)	2	[54]
$Tl_9TbTe_6$	“_”	8.871(10)	12.973(14)	2	[98]
	“_”	8.897(5)	12.788(7)	2	[54]
$Tl_9HoTe_6$	“_”	8.853(3)	12.945(4)	2	[54]
$Tl_9ErTe_6$	“_”	8.887	13.011	2	[78]
$Tl_9TmTe_6$	“_”	8.910	12.741	2	[100]
$Tl_5Se_2Cl$	<i>P4/ncc</i>	8.565	12.741	4	[84]
$Tl_5Se_2Br$	<i>I4/mcm</i>	8.594	12.788	4	[84]
$Tl_5Se_2I$	“_”	8.663	13,463	4	[83]
$Tl_5Te_2Cl$	“_”	8.921	12.692	4	[86]
$Tl_5Te_2Br$	“_”	8.974	12.812	4	[87]
$Tl_5Te_2I$	“_”	9.001	13.291	4	[88]

Идентичный структурный мотив образует соединение  $Tl_4SnTe_3$ , где в октаэдрических пустотах располагаются атомы Sn, а в 16-кратных позициях – атомы таллия [89].

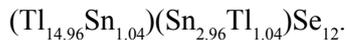
Замещение половины атомов Tl, расположенных в пустотах октаэдров (Tl2), катионами  $B^{3+}$  приводит к образованию соединений состава  $Tl_9BTe_6$  [74, 75]. Так,  $Tl_9BiTe_6$  имеет структуру, аналогичную  $Tl_4Sn(Pb)Te_3$ . Однако недостаток атомов висмута для четырехкратных позиций и избыток атомов таллия приводит к статистическому распределению в октаэдрических позициях атомов таллия и висмута, т.е.  $(Tl_{0.5}Bi_{0.5})_4$  или  $Tl_2Bi_2$ . Кристаллохимическая формула при этом имеет вид  $Tl_{16}(Tl_{0.5}Bi_{0.5}Te_3)_4$  или  $Tl_{16}[(Tl_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{3+})Te_3]_4$

В структурах  $Tl_4SnSe_3$ ,  $Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_9SbSe_6$ ,  $Tl_9SbTe_6$  и  $Tl_9BiSe_6$  наблюдается более низкая симметрия (пр. гр.  $P4/ncc$ ,  $I4/m$  или  $P4/n$ ) [73, 89–91]. Рассмотрим особенности кристаллических структур  $Tl_9SbTe_6$  и  $Tl_4SnSe_3$ , описанных в [73, 89].

Согласно [89], понижение симметрии в случае  $Tl_4SnSe_3$  (пр.гр.  $P4/ncc$ ), связано с тем, что атомы Tl и Sn распределены статистически как в 16-ти кратных  $(0.935 Tl + 0.065 Sn)_{16}$ , так в 4-кратных позициях  $(0.74 Sn + 0.26 Te)_4$ . Следовательно, кристаллохимическая формула может быть представлена как



или



Если не учитывать распределение катионов в различных эквивалентных позициях, то химический состав будет как  $Tl_{16}Sn_4Se_{12}$  или  $Tl_4SnSe_3$ , т.е. соответствует стехиометрическому. Таким образом, изменение симметрии кристаллической решетки  $Tl_4SnSe_3$  связано со статистическим распределением атомов таллия и олова в как 16, так и в 4-кратных позициях. При этом происходит смещение атомов таллия в пустотах каркаса и деформация октаэдров теллура из-за различных кристаллографических радиусов таллия и олова

В кристаллической структуре  $Tl_9SbTe_6$  [73] также наблюдается статистическая разупорядоченность катионов и уменьшение симметрии структуры с пр. гр.  $I4/mcm$  на  $I4/m$ . В результате появляется система эквивалентных позиций с кратностью 2, которая соответствует октаэдрическим позициям. В двух различных двукратных позициях статистически распределяются атомы таллия и сурьмы –  $(0.86Sb+0.14Tl)_2$  и  $(0.79Tl+0.21Sb)_2$ . Следовательно, кристаллохимическая формула имеет вид

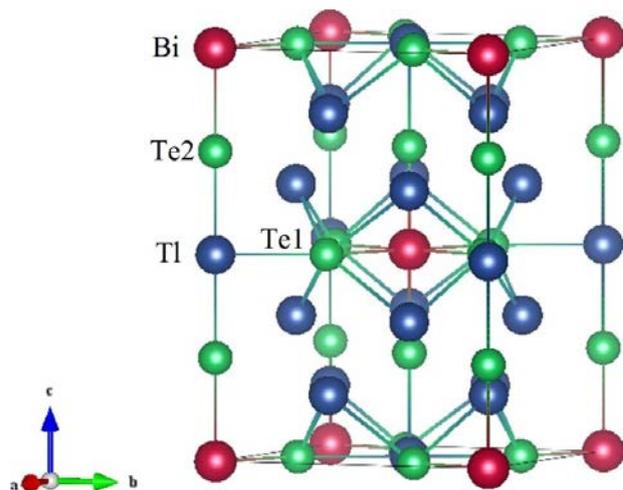
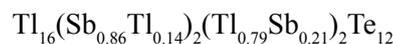
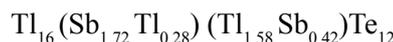


Рис. 2. Кристаллическая структура  $Tl_9BiTe_6$  [75]  
[Fig. 2. The crystal structure of  $Tl_9BiTe_6$  [75]]



или



Если не учитывать кратность позиций и суммировать однотипные катионы в двукратных позициях, то химический состав приобретет вид  $Tl_{16}Tl_{1.86}Sb_{2.14}Te_{12}$  или  $Tl_{8.93}Sb_{1.07}Te_6$ , т.е. отличается от стехиометрического. С учетом количества статистически разупорядоченных атомов таллия и сурьмы нетрудно показать, что в химическом составе появляется дефицит атомов таллия относительно стехиометрии  $Tl_9SbTe_6$ , а в октаэдрических позициях – избыток атомов сурьмы. Таким образом, изменение симметрии структуры  $Tl_9SbTe_6$  связано с деформацией октаэдрического каркаса, на которую влияют размеры атомов таллия расположенных в 16-кратных позициях, смещение тех же атомов таллия в пустотах каркаса и статистическое разупорядочение в 16- и 4-кратных позициях.

В работах [81, 82] представлены результаты структурного исследования соединений  $Tl_4CuTe_3$ ,  $Tl_4MoTe_3$ . Показано, что в кристаллических решетках этих соединений 4- и 16-кратные позиции статистически заняты атомами Tl и Cu (Mo), и истинным составом соответствуют формулы  $Tl_{4.3}Cu_{0.7}Te_3$  и  $Tl_{4.4}Mo_{0.6}Te_3$ .

Кристаллические структуры соединений типа  $Tl_9LnTe_6$  определены в [52–55]. Они аналогичны со структурой  $Tl_9BiTe_6$ . Соединения  $Tl_9LnTe_6$  образуются при попеременном замещении атомов таллия на атомы лантаноидов в 4-кратных позициях, которые окружены шестью атомами теллура, образующих октаэдр. С ростом концентрации лантаноида

усиливается деформация октаэдра, что приводит к увеличению параметра  $c$  и некоторому уменьшению параметра  $a$ .

Отметим, что значения параметров решетки соединений типа  $Tl_5LnTe_6$  по данным различных работ иногда даже одного и того же авторского коллектива, несколько отличаются. По-видимому, это связано с различными составами исследованных образцов из-за нестехиометричности и инконгруэнтного характера плавления указанных соединений.

Кристаллические структуры соединений типа  $Tl_5X_2NaI$  изучены в работах [83–88]. Согласно их данным все указанные соединения, за исключением  $Tl_5Se_2Cl$  (пр.гр  $P4/ncc$ ), относятся к пр. гр.  $I4/mcm$ . В кристаллических решетках этих соединений атомы селена или теллура, расположенные в двух противоположных вершинах октаэдров, замещаются на атомы галогена. При этих замещениях заряд анионного каркаса уменьшается, что компенсируется понижением заряда катионов таллия в центрах октаэдров с  $Tl^{3+}$  на  $Tl^+$ . Вокруг атомов галогена атомы таллия создают антипризму, а остальные четыре вершины октаэдров окружены призмой атомов таллия.

Таким образом, структуры типа  $Tl_5Te_3$  формируются из октаэдрического каркаса типа перовскита. Основная часть атомов таллия расположена в пустотах каркаса, которые создают катионный каркас вокруг октаэдрического мотива.

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Tl-Ln-Te

На начальной стадии разработки многокомпонентных неорганических материалов, в том числе

халькогенидов металлов, большое значение имеет установление характера фазовых равновесий в соответствующих системах [34, 92]. Фазовые диаграммы, являющиеся геометрическим выражением равновесного состояния системы как функция состава и внешних параметров, позволяют выявить новые промежуточные фазы, установить их характер образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие полиморфных превращений и т.д. [93]. Совокупность этих данных является основой для разработки методик синтеза и выращивания кристаллов с заданными составом и свойствами, а также получения композиционных материалов, в частности эвтектических композиций.

При разработке методик направленного синтеза фаз заданного состава и выращивания их кристаллов особенно ценна информация, содержащаяся в фазовых диаграммах. При этом в зависимости от физико-химических свойств исследуемой системы и требований к получаемым материалам конкретные экспериментальные методики могут быть различными [2, 94–97].

В данном разделе систематизированы литературные данные по фазовым равновесиям в системах, образующих тройные соединения – аналоги  $Tl_5Te_3$ . В табл. 2 приведены данные о характере и температуре плавления, а также областях гомогенности этих соединений.

Первые структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ , содержащие редкоземельный элемент, были получены при изучении фазовых равновесий в системе Tl–Nd–Te [75]. Установлено, что они имеют составы  $Tl_5NdTe_6$  и  $Tl_4NdTe_3$ , плавятся инконгруэнтно и также как

**Таблица 2.** Характер, температуры плавления и области гомогенности соединений  $Tl_5Te_3$  и его структурных аналогов

[Table 2. Character, melting temperature and homogeneity region of  $Tl_5Te_3$  compounds and its structural analogs]

Соединение [Compound]	$T_{пл}^*$ , К [T <sub>ml</sub> <sup>*</sup> , К]	Характер плавления [Character of melting]	Область гомогенности при комнатной температуре [Homogeneity region at room temperature]	Источник [References]
$Tl_5Te_3$	725	конгр. [congruently]	34.5–38.0 at.%Te	[28, 29]
$Tl_4NdTe_3$	815	перитект. [peritectic]	15–33.3 mol%SnTeat section $Tl_2Te-NdTe$	[76]
$Tl_5NdTe_6$	820; 1120	“–”	3.5–10 mol%Nd <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> along section $Tl_2Te-Nd_2Te_3$	[76]
$Tl_5SmTe_6$	755; 1180	“–”	3.6–10 mol % Sm <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> along section $Tl_2Te-Sm_2Te_3$	[101]
$Tl_5GdTe_6$	800; 1190	“–”	3.0–10 mol % Gd <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> along section $Tl_2Te-Gd_2Te_3$	[99]
$Tl_5TbTe_6$	780; 1110	“–”	3.3–10 mol % Tb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> along section $Tl_2Te-Tb_2Te_3$	[98]
$Tl_5TmTe_6$	745; 1123	“–”	3.5–10 mol % Tm <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> along section $Tl_2Te-Tm_2Te_3$	[100]

другие соединения–аналоги являются фазами переменного состава. В дальнейшем был синтезирован ряд других соединений типа  $Tl_9LnTe_6$  ( $Ln-Nd, Sm, Gd, Tb, Tm$ ) [77, 78], определены их характер плавления и кристаллографические параметры. В работах [52, 54] подтверждены данные [75–78], изучены кристаллические структуры и ряд физических свойств указанных соединений.

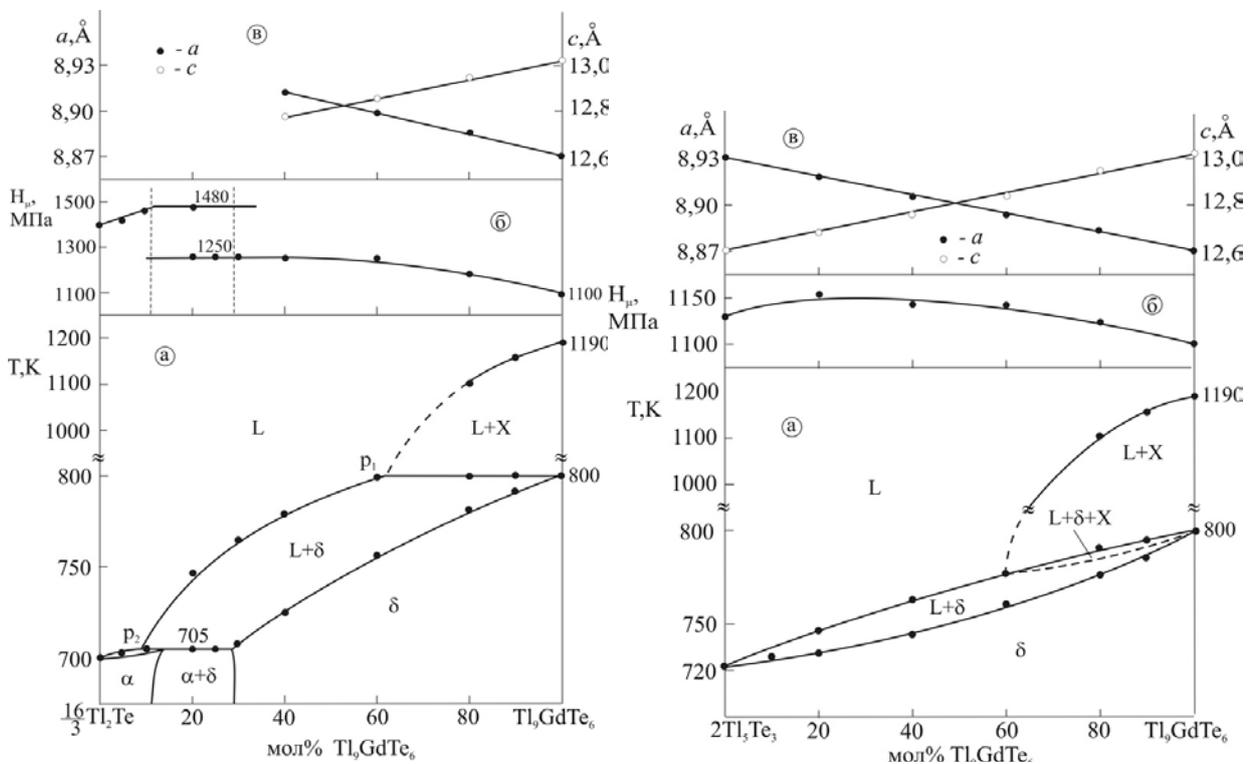
В ряде работ представлены результаты исследования фрагментов  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  фазовых диаграмм систем  $Tl-Ln-Te$  [98–101]. В качестве примера на рис. 3–5 представлены данные по системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  [99]. Как видно, соединение  $Tl_9GdTe_6$  имеет широкую (30–100 мол %  $Tl_9GdTe_6$ ) область гомогенности ( $\delta$ -фаза) по разрезу  $5.333 Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (рис. 3), а по разрезу  $2Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  образует непрерывный ряд твердых растворов (рис. 3). Данные РФА подтверждают фазовые диаграммы вышеуказанных систем. На рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов систем  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ . В системе  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (дифрактограммы 1–4) сплавы составов

$\geq 30$  мол.%  $Tl_9GdTe_6$  однофазны и имеют дифрактограммы (3) типа  $Tl_5Te_3$ , а сплав состава 25 мол.%  $Tl_9GdTe_6$  (2) двухфазный и наряду с  $\delta$ -фазой содержит слабые рефлексы  $\alpha$ -фазы. В системе же  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  (дифрактограммы 4–6) исходные соединения и промежуточные сплавы имеют идентичные дифракционные картины с некоторым смещением рефлексов. Для примера приведена дифрактограмма сплава состава 50 мол.%  $Tl_9GdTe_6$  (5).

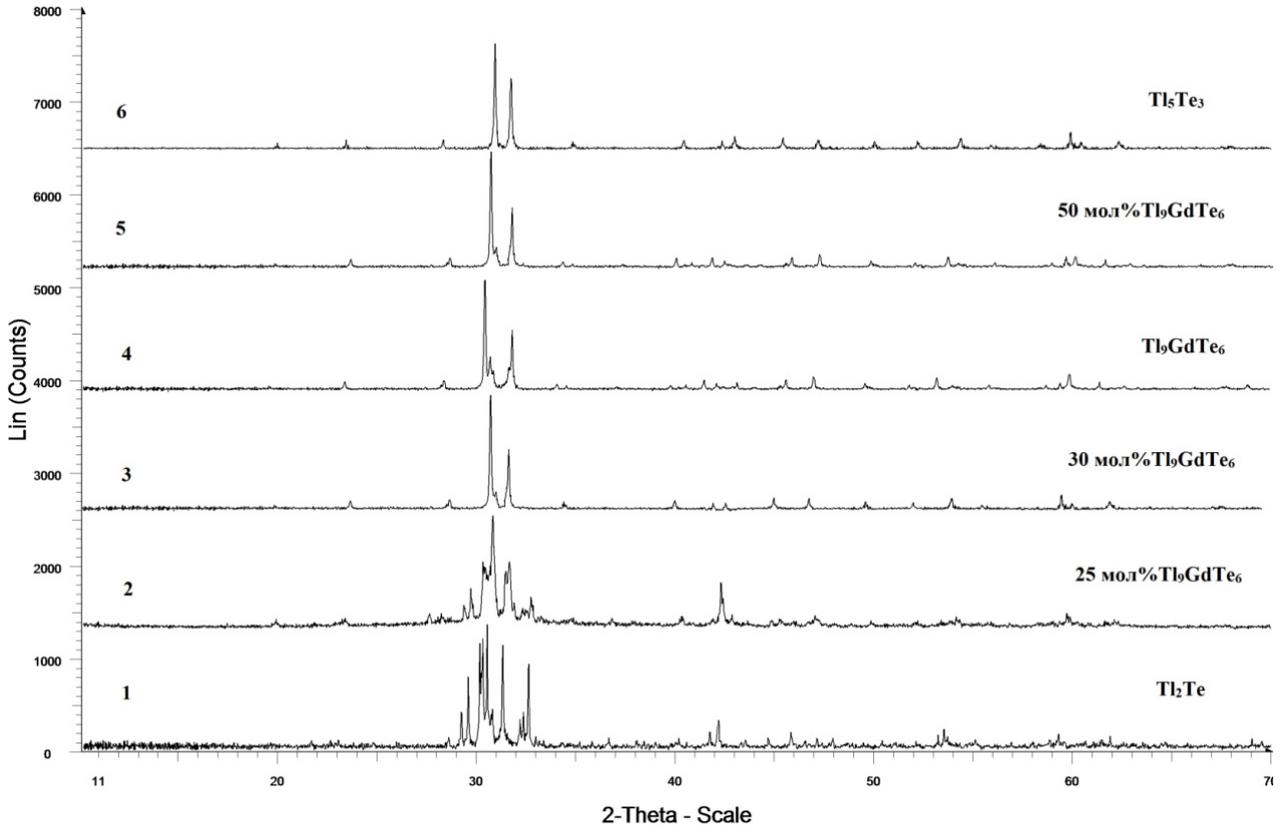
В целом области гомогенности и первичной кристаллизации  $\delta$ -фазы охватывают значительные площади (затемненные поля на рис. 5) на концентрационном треугольнике  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ .

Аналогичные картины фазовых равновесий наблюдаются также в других подобных системах [98, 100, 101].

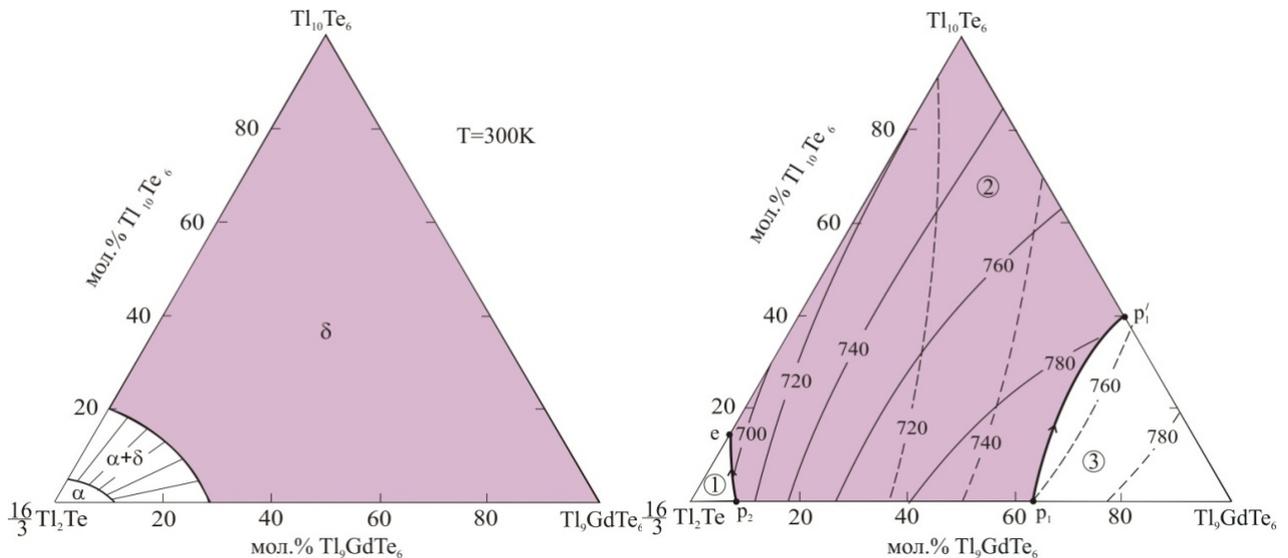
Согласно [102], в отличие от указанных лантаноидов  $Yb$  не образует соединение  $Tl_9YbTe_6$ , что предположительно связано с устойчивостью электронной конфигурации  $4f^{14}5d^06s^2$  атома иттербия. Поэтому для него более характерна степень окисления +2, а не +3, которую проявляют лантаноиды в соединениях типа  $Tl_9LnTe_6$ .



**Рис. 3.** Политермические разрезы  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  фазовой диаграммы системы  $Tl-Gd-Te$  [99]  
**[Fig. 3.** The polythermal sections  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  and  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  of the phase diagram of the  $Tl-Gd-Te$  system [99]]



**Рис. 4.** Порошковые рентгенограммы сплавов систем  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (№1–4) и  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  (№4–6). 1 –  $Tl_2Te$ ; 2 – 25 мол. %  $Tl_9GdTe_6$ ; 3 – 30 мол %  $Tl_9GdTe_6$ ; 4 –  $Tl_9GdTe_6$ ; 5 – 50 мол %  $Tl_9GdTe_6$ ; 6 –  $Tl_5Te_3$  [99]  
**[Fig. 4.** Powder X-ray diffraction patterns of  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (patterns 1–4) and  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  (patterns 4–6) alloys. 1 –  $Tl_2Te$ ; 2 – 25 mol %  $Tl_9GdTe_6$ ; 3 – 30 mol %  $Tl_9GdTe_6$ ; 4 –  $Tl_9GdTe_6$ ; 5 – 50 mol %  $Tl_9GdTe_6$ ; 6 –  $Tl_5Te_3$  [99]]



**Рис. 5.** Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  [99]. Закрашенные поля – области гомогенности и первичной кристаллизации фаз со структурой  $Tl_5Te_3$   
**[Fig. 5.** The isothermal section at 300 K of the phase diagram and the projections of the liquidus surface of the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  system [99]. The regions of homogeneity and primary crystallization of phases with the  $Tl_5Te_3$  structure are highlighted]

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ,  
ОБРАЗУЮЩИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ  
СО СТРУКТУРОЙ  $Tl_5Te_3$**

Рассматриваемые ниже многокомпонентные системы интересны тем, что в них можно ожидать образование широких или непрерывных твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$ . Информация, содержащаяся в фазовых диаграммах этих систем, открывает широкие возможности для получения материалов с регулируемыми свойствами.

Данные системы изучены по концентрационным плоскостям  $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3(Tl_9B^VTe_6)$ (I) и  $Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9B^VTe_6$  (II),  $Tl_2Te-Tl_9LnTe_6-Tl_9B^VTe_6$  (III). Установлено, что все они не являются квазитройными в силу инконгруэнтного плавления соединений типа  $Tl_9LnTe_6$ . Системы типа (III) характеризуются образованием широких областей твердых растворов, занимающих значительную часть площади концентрационного треугольника [103, 104], а остальные – неограниченной взаимной растворимостью компонентов [104–113]. В качестве примера на рис. 6, 7 представлены экспериментальные данные по системе  $Tl_4PbTe_3-$

$Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$  [110].

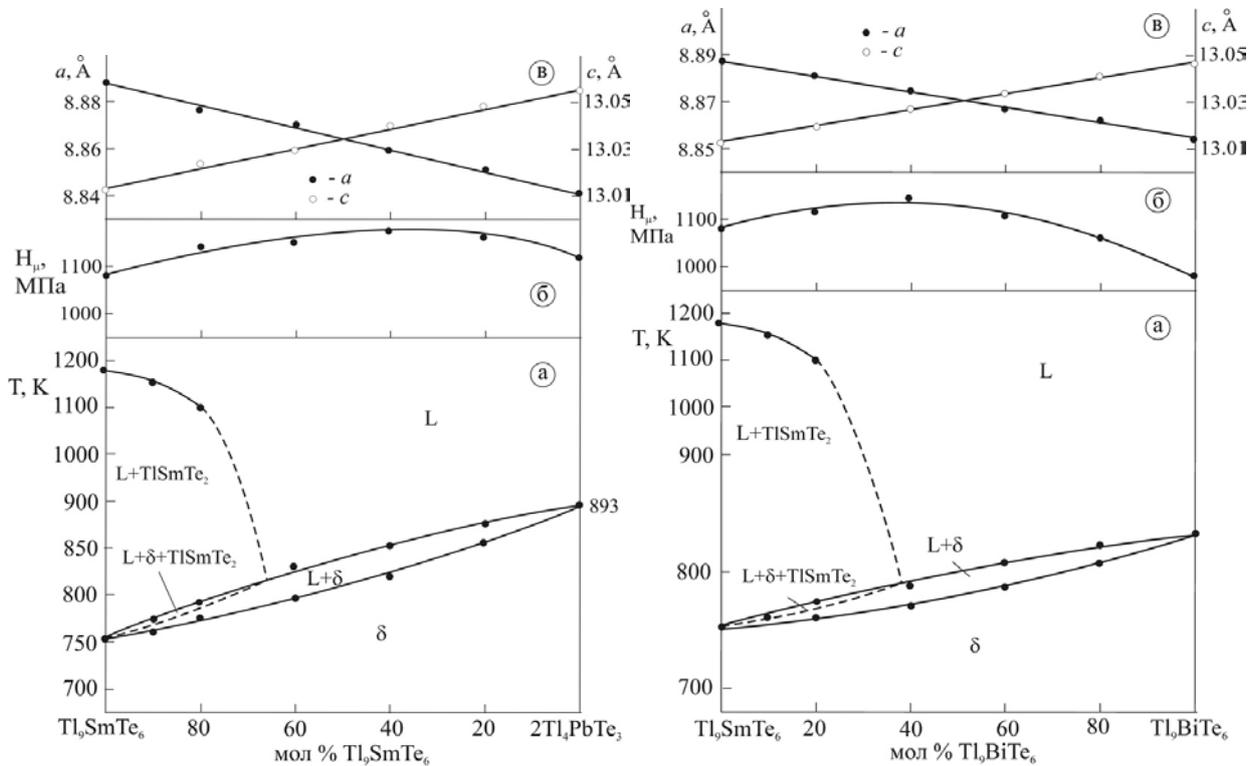
Качественно аналогичные картины фазовых равновесий наблюдаются также в других подобных системах [104–113].

Построенные  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы и их различные изотермические сечения могут быть использованы для выбора составов расплавов для выращивания монокристаллов  $\delta$ -твердых растворов с заданным составом методом направленной кристаллизации.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

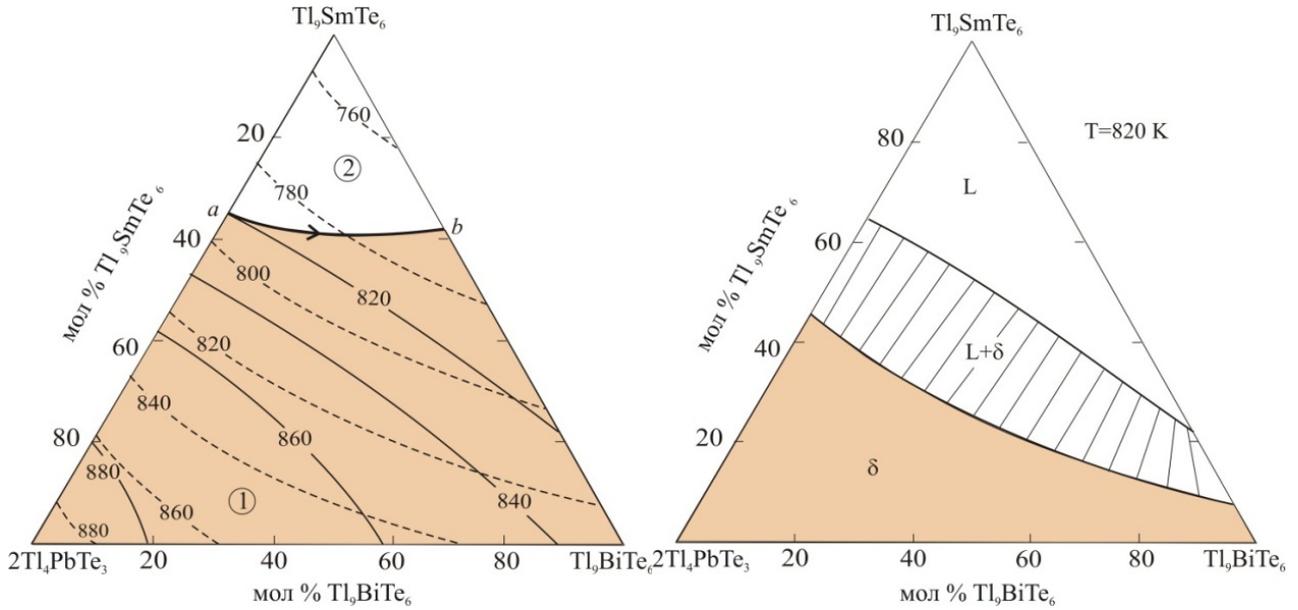
Фундаментальные термодинамические характеристики веществ, помимо большого научного значения, важны для обеспечения эффективности термодинамических расчетов по оптимизации различных процессов, в частности условий синтеза и выращивания кристаллов [114].

Термодинамические свойства соединения  $Tl_5Te_3$  изучены в работах [115–117] измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно таллия цепей с жидким электролитом. Эти данные (табл. 3) рекомендуются в современных справочниках [118, 119] как вполне надежные. В ряде работ этим же методом исследованы термодинамические свойства тройных катион- и анион-замещенных аналогов  $Tl_5Te_3$  (табл. 3).



**Рис. 6.** Политермические разрезы  $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3$  и  $Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$  фазовой диаграммы системы  $Tl-Pb-Bi-SmTe$  [109]

**[Fig. 6.** The polythermal sections  $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3$  and  $Tl_9SmTe_6-Tl_9BiTe_6$  of the phase diagram of the  $Tl-Pb-Bi-SmTe$  system [110]]



**Рис. 7.** Изотермическое сечение при 820 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы  $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$  [110]. Закрашенные поля – области гомогенности и первичной кристаллизации фаз со структурой  $Tl_5Te_3$   
**[Fig. 7.** The isothermal section at 820 K of the phase diagram and the projections of the liquidus surface of the  $Tl_9SmTe_6-Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6$  system [110]. The regions of homogeneity and primary crystallization of phases with the  $Tl_5Te_3$  structure are highlighted]

**Таблица 3.** Термодинамические свойства  $Tl_5Te_3$  и его тройных структурных аналогов  
**[Table 3.** Thermodynamic properties of  $Tl_5Te_3$  and its ternary structural analogs]

Соединение [Compound]	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	$S^0$ (298 K)	Источник [References]
	кДж/моль [kJ·mol <sup>-1</sup> ]		Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	
$Tl_5Te_3$	213.6±1.7	216.7±2.0	458.6±6.7	[116]
$Tl_4SnTe_3$	232.08±2.4	221.6±6.9	492±12	[124]
$Tl_4PbTe_3$	238.7±4.6	232.8±8.4	490±15	[124]
$Tl_4CuTe_3$	201.4±1.4	203.8±2.6	433±10	[126]
$Tl_9SbSe_6$	558.1±5.9	566.0±12.0	851±21	[127,124]
$Tl_9SbTe_6$	421.3±4.9	402.9±10.2	982±18	[121, 124]
$Tl_9BiSe_6$	578.1±2.2	573.9±9.1	903±17	[124]
$Tl_9BiTe_6$	443.2±5.8	434.4±8.3	961±16	[121, 124]
$Tl_3Se_2Cl$	392.8±1.1	421.6±5.1	433.9±7.2	[127]
$Tl_3Se_2Br$	374.3±1.0	384.3±2.7	447.6±6.4	[128]
$Tl_3Se_2I$	341.7±0.8	345.3±2.5	449±8.0	[129]
$Tl_5Te_2Cl$	355.9±1.1	377.1±5.0	474.1±6.8	[86]
$Tl_5Te_2Br$	340.6±1.6	344.5±2.7	483.4±6.2	[87]
$Tl_5Te_2I$	300.4±1.3	301.1±2.3	475.8±6.6	[130]
$Tl_9GdTe_6$	862.8±3.7	866.3±6.3	933±20	[125]
	*834±12	*821±23	*975±72	[125]

Для определения термодинамических функций соединения  $Tl_9GdTe_6$  методом ЭДС нами [125] были использованы концентрационные цепи типа:



По данным измерений ЭДС в двух трехфазных областях  $Tl_2Te_3 + TlTe + Tl_9GdTe_6$  (I) и  $TlTe + Tl_9GdTe_6 + TlGdTe_2$  (II) получены два комплекса взаимосогласованных термодинамических данных, совпадающие с точностью 6 % (табл. 3). Авторы считают, что для расчетов интегральных термодинамических функций тройных соединений более выгодны классические потенциалобразующие реакции или интегрирование по уравнению Гиббса–Дюгема (область I), а область II (в табл. 3 отмечены звездочкой) целесообразно использовать при невозможности использования классических методик или же для контроля надежности данных, полученных общепринятым способом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря особенностям кристаллической структуры, теллурид таллия  $Tl_5Te_3$  является одним из наиболее подходящих базовых соединений для получения новых сложных фаз и перспективных функциональных материалов на их основе. Именно изучение фазовых равновесий в системах  $Tl-Ln-Te$  позволило выявить новый класс тройных соединений  $Tl_9LnTe_6$  – структурных аналогов  $Tl_5Te_3$ .

Согласно фазовым диаграммам, все соединения типа  $Tl_9LnTe_6$  плавятся с разложением по перитектической реакции и являются фазами переменного состава. К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по фазовым равновесиям и в сложных РЗЭ-содержащих теллуридных системах, образующих твердые растворы со структурой  $Tl_5Te_3$ . В этих системах выявлен широкий спектр многокомпонентных твердых растворов. Эти данные открывают большие возможности для оптимизации функциональных свойств фаз путем направленного варьирования состава. Кроме того, для большинства тройных производных  $Tl_5Te_3$  определены фундаментальные термодинамические функции, которые помимо научного значения важны для оптимизации условий их получения.

Необходимо отметить, что, несмотря на наличие большого числа работ по изучению различных функциональных свойств соединений – структурных аналогов  $Tl_5Te_3$  и легированных материалов на их основе, эти исследования охватывают лишь небольшую часть синтезированных к настоящему времени фаз данного типа.

*Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания).*

## PHASE DIAGRAMS IN THE DEVELOPMENT OF THALLIUM-REE TELLURIDES WITH $Tl_5Te_3$ STRUCTURE AND MULTICOMPONENT PHASES BASED ON THEM OVERVIEW

© 2018 S. Z. Imamaliyeva

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, NAS of Azerbaijan, 113, H. Javidave., AZ-1143 Baku, Azerbaijan  
e-mail: Samira9597a@gmail.com*

Received: 07.06.2018

**Abstract.** Ternary structural analogues of  $Tl_5Te_3$  are of considerable scientific and practical interest as promising functional materials with thermoelectric, optical, and magnetic properties, as well as topological insulators properties and superconductivity.

The study included the systematization of the literature about the ternary lanthanides containing structural analogues of this compound and multicomponent phases based on them. Particular attention is paid to the works dedicated to the study of the phase equilibria in ternary and more complex systems forming phases with the  $Tl_5Te_3$  structure. In a number of works, some polythermal and isothermal sections of the phase diagram, as well as projections of the liquidus and solidus surfaces, were constructed for the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  concentration areas of the ternary systems  $Tl-Ln-Te$  ( $Ln-Nd, Gd, Sm, Tb, Tm$ ). It was established that all types of  $Tl_9LnTe_6$  ternary compounds melt with decom-

position by a peritectic reaction. They are phases of variable composition ( $\delta$ -phase) and their homogeneity region occupies more than 90% of the  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  concentration triangle. The phase equilibria along the  $Tl_2Te-Tl_9LnTe_6-Tl_9B^VTe_6$  (I)  $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3(Tl_9B^VTe_6)$  (II) and  $Tl_9LnTe_6-Tl_4A^{IV}Te_3-Tl_9B^VTe_6$  (III) ( $A^{IV}$ -Sn, Pb;  $B^V$ -Sb, Bi) concentration planes of the corresponding quaternary and more complex systems was also studied in detail. It was established that sections (I) are characterised by the formation of wide areas, whereas sections (II) and (III) are unlimited solid solutions with a  $Tl_5Te_3$  structure. The features of the crystal structure, the thermodynamic and some physical properties of these compounds, and the phases of variable composition, were considered.

The constructed T-x-y diagrams and their various isothermal sections can be used to select alloy compositions used to grow single crystals of the  $\delta$ -solid solutions with a given composition by the method of directional crystallization.

**Keywords:** thallium chalcogenides, structural analogues of  $Tl_5Te_3$ , thallium-REE tellurides, crystal structure, phase diagrams, solid solutions, thermoelectric materials.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>

## 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

1. *Fiziko-himicheskie svoystva poluprovodnikovyyh veshchestv. Spravochnik* [Physical and Chemical Properties of Semiconductor Substances. Directory]. Eds: Novoselova A. V. and Lazarev V. B. Moscow, Nauka Publ., 1976, 339 p. (in Russ.)
2. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. *Poluprovodnikovyye hal'kogenidy i splavnayihosnove* [Semiconductor Chalcogenides and Their Alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 216 p. (in Russ.)
3. *Nanomaterialy: svoystva i perspektivnyye prilozheniya* [Nanomaterials: properties and promising applications]. Ed: Yaroslavtsev A. B. Moscow, Nauchnyj Mir Publ., 2014, 456 p. (in Russ.)
4. Ahluwalia G. K. (Ed.). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*, Springer, 2016, 461 p.
5. Kolobov A. V., Tominaga J. *Two-Dimensional Transition – Metal Dichalcogenides*. Springer International Publishing, 2016, 538 p.
6. Novoselov K. S., Geim A.K., Morozov S.V., et al. *Nature*, 2005, vol. 438, pp. 197–200. DOI: 10.1038/nature04233
7. Kane C.L. *Nature*, 2008, vol. 4, pp. 348–349. DOI: 10.1038/nphys955
8. Sa B., Sun Z., Wu B. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 1169–1178. DOI:10.1039/c5nr06871a
9. Su L., Gan Y. X. *Advances in Thermoelectric Energy Conversion Nanocomposites*. In *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*. Intech, 2011, pp. 119–180. DOI: 10.5772/14868
10. Shevelkov A. V. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, pp. 1–19. DOI: 10.1070/rc2008v077n01abeh003746
11. Tan G. J., Hao S.G., Zhao J., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139(18), pp. 6467–6473. DOI:10.1021/jacs.7b02399
12. Eremeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V., et al. *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, pp. 635. DOI: 10.1038/ncomms1638
13. Okuda T., Maegawa T., Ye M., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, vol. 111, pp. 206803–206808. DOI: 10.1103/physrevlett.111.206803
14. Niesner D., Otto S., Hermann V., et al. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, pp. 081404–081409. DOI: 10.1103/physrevb.89.081404
15. Viti L., Coquillat D., Politano A., et al. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 80–87. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02901
16. Pesin D., MacDonald A. H. *Nature Mater*, 2012, vol. 11, pp. 409–416. DOI: 10.1038/nmat3305
17. Men'shov V. N., Tugushev V. V., Chulkov E. V. *JETP Lett.*, 2012, vol. 96, no. 7, pp. 445–451. DOI: 10.1134/s0021364012190113
18. Kuroda K., Ye M., Kimura A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 105, pp. 146801-1–146801-4. DOI: 10.1103/physrevlett.105.146801
19. Singh B., Lin H., Prasad R., and Bansil A. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, pp. 085113–085120. DOI:10.1103/physrevb.93.085113
20. Ruan J., Jian S. K., Zhang D., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, vol. 115, pp. 226801-1–226801-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.226801
21. McGuire M. A., Reynolds T. K., DiSalvo F. J. *Chem. Mater*, 2005, vol. 17, pp. 2875–2885. DOI: 10.1021/cm050412c

22. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. *J. Electr. Mat.*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 1350–1353. DOI: 10.1007/s11664-009-0664-z
23. Kurosaki K., Uneda H., Muta H., Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, 2005, vol. 395, no. 1–2, pp. 304–306. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.035
24. Das S., Peters J. A., Lin W. W., et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, no. 7, pp. 1538–1544. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00336
25. Johnsen S., Liu Z. F., Peters J. A., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, pp. 10030–10033. DOI: 10.1021/ja202540t
26. *Neorganicheskaya himiya: v 3 t. / T. 1: Fiziko-himicheskie osnovy neorganicheskoy himii* [Inorganic Chemistry: in 3 vol. / vol. 1: Physicochemical Basis of Inorganic Chemistry]. Ed. Tretyakov Yu. D. Moscow, Akademiya Publ., 2012, 240 p. (in Russ.)
27. Ioffe A. F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Limited, London, 1957.
28. Asadov M. M., Babanly M. B., and Kuliev A. A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1977, vol. 13, no. 8, pp. 1407–1410.
29. Okamoto H. *J. Phase Equilib*, 2000, vol. 21, no. 5, p. 501. DOI: 10.1361/105497100770339833
30. Bhan S, Shubert K. *J. Less. Common. Metals*, 1970, B.20, no. 3, pp. 229–235. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90066-4
31. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. *Z. Kristallogr.*, 1989, Bd188, pp. 287–298. DOI:10.1524/zkri.1989.188.3-4.287
32. Villars P., Prince A., Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (10 Volume Set). ASM International, 1995, 15000p.
33. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. *Ternary Alloys Based on II–VI Semiconductor Compounds*. CRC Press, 2013, 560 p.
34. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 13, pp. 1703–1729. DOI: 10.1134/s0036023617130034
35. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H. and Yamanaka S. *Mater. Trans.*, 2009, vol. 50, no. 7, pp. 1582–1585. DOI: 10.2320/matertrans.e-m2009803
36. Tao X., Jund P., Viennois R., and Jean-Claude Tedenac *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, pp.8761–8766. DOI: 10.1021/jp204592e
37. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 36, no. 19, pp. 4350–4353. DOI: 10.1103/physrevlett.86.4350
38. Yamanaka Sh., Kosuka A., Korosaki K. *J. Alloys Compd.*, 2003, vol. 352, pp. 275–278. DOI: 10.1016/s0925-8388(02)01114-3
39. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., et al. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, no. 20, pp. 4097–4104. DOI: 10.1021/cm402593f
40. Kurosaki K., Kosuga A., Charoenphakdee A. et al. *Mater. Trans.*, 2008, vol. 49, no. 8, pp. 1728–1730. DOI: 10.2320/matertrans.e-mra2008815
41. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, pp. 063705-1–063705-4. DOI: 10.1063/1.2181427
42. Kurosaki K., Uneda H., Muta H. and Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, 2004, vol. 376, pp. 43–48. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.018
43. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H. and Yamanaka S. *Mater. Trans. JIM*, 2005, vol. 46, pp. 1502–1505. DOI: 10.2320/matertrans.46.1502
44. Jund P., Tao X., Viennois R. and Tédénac J-C. *Solid State Phen.*, 2011, vol. 172–174, pp. 985–989. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.172-174.985
45. Kuropatwa B. A., Assoud A., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2011, vol. 509, no. 24 pp. 6768–6772. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.03.182
46. Guo Q., Assoud A., Kleinke H. *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 14, pp. 1400348/1-8. DOI: 10.1002/aenm.201400348
47. Shah W. H., Khan W. M., Tajudin S., et al. *Chalcogenide Letters*, 2017, vol. 14, no. 5, pp. 187–193.
48. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H. *J. Appl. Phys.*, 2014, vol. 116, pp. 183702/1-9. DOI: 10.1063/1.4901460
49. Kuropatwa B. A., Guo Q., Assoud A., Kleinke H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, vol. 640, p. 774–780. DOI: 10.1002/zaac.201300577
50. Shah W. H., Khan A., Waqas M., Syed W. A. *Chalcogenide Letters*, 2017, vol. 14, no. 2, pp. 61–68.
51. Heinke F., Eisenburger L., Schlegel R., et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, vol. 643, pp. 447–454. DOI: 10.1002/zaac.201600449
52. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Assoud A., Kleinke H. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, pp. 862–867. DOI: 10.1039/c0dt01151g
53. Sankar C. R., Bangarigadu-Sanasy S., Kleinke H. *J. Electron. Mater.*, 2011, vol. 41, pp. 1662–1666. DOI: 10.1007/s11664-011-1846-z
54. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C. R., Schlender P., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 549, pp. 126–134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.023
55. Guo Q., Kleinke H. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 630, pp. 37–42. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.025
56. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Dube P.A., et al. *J. Alloys. Compd.*, 2014, vol. 589, pp. 389–392. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.229
57. Kurosaki K., Kosuga A., Goto K., et al. *Mater. Trans.*, 2006, vol. 47, pp. 1938–1940. DOI: 10.2320/matertrans.47.1938
58. Arpino K. E., Wallace D. C., Koohpayeh S. *Am. Phys. Soc. APS March Meeting*, Proceedings of the Meeting, March 18–22, 2013, Los Angeles, CA, abstract id. B13.0083.
59. Arpino K. E., Wallace D. C., Nie Y. F., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 112, pp. 017002-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.017002
60. Arpino K. E., Wasser B. D., and McQueen T. M. *APL Mat.*, 2015, vol. 3, no. 4, pp. 041507. DOI:

10.1063/1.4913392

61. Niu C., Dai Y., Huang B., et al. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 30 Mar 2014 – 4 Apr 2014, Dresden, Germany, [FZJ-2014-01899].
62. Isaeva A., Doert Th., Autes G., Yazyev O.V. “*New Trends in Topological Insulators (NTTI2015)*”, 6–10 July 2015, Donostia – San Sebastian, Spain, p. 93.
63. Wang J., Liu Y., Jin K-H., et al. *Topological Dirac-Nodal-Sphere Semimetal*. arXiv: 1803.05235 [cond-mat.mes-hall].
64. Dughaiash Z. H., Mohamed S. H. *Indian J. Phys.*, 2013, vol. 87, no. 8, pp. 741–746. DOI: 10.1007/s12648-013-0308-2
65. Malakhovskay-Rosokha T. A., Filep M. J., Sabov M. Y., Barchiy I. E. *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.*, 2013, vol. 24, no. 7, pp. 2410–2413. DOI: 10.1007/s10854-013-1110-9
66. Plucinski K. J., Sabov M., Fedorchuk A. O., et al. *Opt. Quant. Electron.*, 2015, vol. 47, pp. 185–192. DOI: 10.1007/s11082-014-9899-x
67. Barchij I. E., Sabov M., El-Naggar A. M., et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, vol. 27, pp. 3901–3905. DOI: 10.1007/s10854-015-4240-4
68. Piasecki M., Brik M. G., Kityk I. V., et al. “*European Conference on Lasers and Electro-Optics and European Quantum Electronics Conference (Optical Society of America)*”, 25–29 June 2017, Munich, Germany, paper CE\_P\_6.
69. Piasecki M., Brik M. G., Barchiy I. E., et al. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 710, pp. 600–607. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.280
70. Reshak A. H., Alahmed Z. A., Barchij I. E., et al. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 102173–102181. DOI: 10.1039/c5ra20956k
71. Böttcher P., Doert Th., Druska Ch., Brandmüller S. *J. Alloys Compd.*, 1997, vol. 246, pp. 209–215. DOI: 10.1016/s0925-8388(96)02455-3
72. Voroshilov Yu. V., Gurzan M. I., Kish Z. Z., Lada L. V. *Inorg. Mater.*, 1988, vol. 24, no. 9, pp. 1256–1269.
73. Wacker K. Z. *Kristallogr. Supplement Issue*, 1991, vol. 3, pp. 281.
74. Doert T., Böttcher P. Z. *Kristallogr.*, 1994, vol. 209, p. 95. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.96
75. Guo L. B., Ye L., Wang Y. X., Yang J. M., Yan Y. L., Ren F. Z. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, pp. 235703-1–235703-6. DOI: 10.1063/1.4938058
76. Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M., and Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2008, vol. 44, no. 9, pp. 935–938. DOI: 10.1134/s0020168508090070
77. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., and Sadygov F. M. *Azerb. Chem. J.*, 2009, no. 2, pp. 122–125.
78. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M. *Baku Univ. News. Ser. of Nature Study*, 2009, no. 4, pp. 5–10.
79. Babanly M. B., Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M. *Chem. Problems*, 2009, no. 1, pp. 171–174.
80. Bradtmüller S., Böttcher P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1993, vol. 619, pp. 1155–1160. DOI: 10.1002/zaac.19936190702
81. Bradtmüller S., Böttcher P. Z. *Kristallogr.*, 1994, vol. 209, no. 1, p. 97. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.97
82. Bradtmüller S., Böttcher P. Z. *Kristallogr.*, 1994, vol. 209, no. 1, p. 75. DOI: 10.1524/zkri.1994.209.1.75.
83. Blachnik R., Dreibach H. A. *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 52, pp. 53–60. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90197-x
84. Doert Th, Asmuth R, Böttcher P. *J. Alloys Compd.*, 1994, vol. 290, pp. 151–157. DOI: 10.1016/0925-8388(94)91090-1
85. Babanly D. M., Chiragov M. I., Babanly M. B. *Chem. Problems.*, 2005, no. 2, pp. 149–151.
86. Babanly D. M., Aliev Z. S., Dhafarly F. Ya., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 3, pp. 442–449. DOI: 10.1134/s0036023611030065
87. Babanly D. M., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 10, pp. 1620–1629. DOI: 10.1134/s0036023610100219
88. Babanly D. M., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., et al. *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, pp. 997–1005. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.054
89. Barchii I. E., Lazarev V. B., Peresh E. Y., et al. *Inorg. Mater.*, 1988, vol. 24, no. 11, pp. 1791–1795.
90. Bradtmüller S, Kremer R. K., Böttcher P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1994, vol. 620, no. 6, pp. 1073–1080. DOI: 10.1002/zaac.19946200621
91. Malakhovska T. O., Sabov M. Yu., Peresh E. Yu., et al. *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, pp. 15–17.
92. Zlomanov V. P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no. 11, pp. 1740–1753. DOI: 10.1134/s0036023610110112
93. Afinogenov Yu. P., Goncharov E. G., Semenova G. V., Zlomanov V. P. *Fiziko-himicheskij analiz mnogokomponentnyh sistem* [Physical and Chemical Analysis of Multicomponent Systems]. Moscow, MFTIB Publ., 2006, 332 p. (in Russ.)
94. 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.
95. Gottstein G. *Physical Foundations of Materials Science*. Springer, 2004, XIV, 502 p.
96. Bhat H. L. *Introduction to Crystal Growth: Principles and Practice*. CRC Press, 2014, 346 p.
97. Knotko A. V., Presnyakov I. A., Tretyakov Yu. D. *Himiya tverdogo tela* [Chemistry of a Solid State]. Moscow, Akademiya Publ., 2006, 310 p. (in Russ.)
98. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Zlomanov V. P., Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 685–689. DOI: 10.1134/s0020168517070093
99. Imamaliyeva S. Z., Sadygov F. M., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 262–269. DOI: 10.1134/s0036023618020079
100. Imamaliyeva S. Z., Mekhdiyeva I. F., Amirasla-

- nov I. R., Babanly M. B. *J. Phase Equilib.*, 2017, vol. 38, no. 5, pp. 764–770. DOI: 10.1007/s11669-017-0564-5
101. Imamaliyeva S. Z., Gasymov V. A., Babanly M. B. *The Chemist*, 2017, vol. 90, no. 1, pp. 1–6.
102. Imamaliyeva S. Z., Mashadiyeva L. F., Zlomanov V. P., Babanly M. B. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1237–1242. DOI: 10.1134/s0020168515110035
103. Babanly M. B., Tedenac J.-C., Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Dashdieva G. B. *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 491, pp. 230–236. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.157
104. Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Babanly M. B. *Transaction of Azerb. Techn. Univ.*, 2009, vol. 32, no. 4, pp. 61–64.
105. Imamaliyeva S. Z., Guseynov F. N., Babanly M. B. *Chem. Problems*, 2008, no. 4, pp. 640–646.
106. Imamaliyeva S. Z., Mekhdiyeva I. F., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Mater. Res.*, 2017, vol. 20, no. 4, pp. 1057–1062. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0894
107. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Acta Chimica Slovenica*, 2017, vol. 64, pp. 221–226. DOI: 10.17344/acsi.2017.3207
108. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Zlomanov V. P., et al. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 685–689. DOI: 10.1134/s0020168517070093
109. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. *Chem. Chem. Technol.*, 2017, vol. 11, no. 4, pp. 415–419. DOI: 10.23939/chcht11.04.415
110. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Mahmudova M. A., et al. *Acta Chem. Slovenica*, 2018, vol. 65, no. 2, pp. 365–371. DOI: 10.17344/acsi.2017.4053
111. Imamaliyeva S. Z., Alakbarzade G. I., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Mater. Res.*, 2018, vol. 21, no. 4, pp. e20180189. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0189>
112. Alakbarzade G. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 474–478. Available at: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/225/5>
113. Imamaliyeva S. Z., Gasanly T. M., Gasymov V. A., Babanly M. B. *Chem. Problems*, 2017, no. 3, pp. 241–247.
114. Voronin G. F. *Osnovy termodinamiki* [Basics of Thermodynamics]. Moscow, Moscow University Publ. House, 1987, 192 p. (in Russ.)
115. Vasilyev V. P., Minaev V. S., Batyunya L. P. *Chalcogenide Letters*, 2013, vol. 10, no. 11, pp. 485–507.
116. Vassiliev V. P., Nikoliskaja A. V., Gerasimov Ya. I. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 45, no. 8, pp. 2061–2064.
117. Vasiliev V. P., Nikol'skaya A. V., Chernyshev V. V., Gerasimov Ya. I. *Inorg. Mater.*, 1968, vol. 4, no. 7, pp. 1040–1047.
118. *Database of Thermal Constants of Substances*. Digital version, in: V. S. Iorish, V. S. Yungman, (Eds.), 2006. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
119. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. J. *Materials Thermochemistry*. Oxford, Pergamon, 1993, 350 p.
120. Jafarov Ya. I., Imamaliyeva S. Z., Babayev A. K., Babanly M. B. *Azerb. Chem. J.*, 2013, no. 4, pp. 75–79.
121. Babanly M. B., Akhmadyar A., Kuliyeu A. A. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 59, no. 3, pp. 676–678.
122. Babanly D. M., Mashadiyeva L. F., Zlomanov V. P. *Inorg. Materilas*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 780–785. DOI: 10.1134/s0020168514080020
123. Babanly D. M. *Inorg. Materials*, 2011, vol. 47, pp. 583–587. DOI: 10.1134/s002016851106001x
124. Babanly M. B., Yusibov Yu. A. *Elektrokhimicheskie metody v termodinamike neorganicheskikh system* [Electrochemical Methods in Thermodynamics of Inorganic Systems]. Baku, Elm. Publ., 2011, 306 p.
125. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Gasanly T. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, no. 11, pp. 2111–2117. DOI: 10.1134/S0036024418110158
126. Babanly N. B., Salimov Z. E., Akhmedov M. M., Babanly M. B. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 68–73. DOI: 10.1134/s1023193512010041
127. Babanly D. M., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 761–767. DOI: 10.1134/s0036023607050178
128. Babanly D. M., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 753–760. DOI: 10.1134/s0036023607050166
129. Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Shevelkov A. V., Tagiyev D. B. *J. Alloys. Compd.*, 2015, vol. 644, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.177
130. Babanly D. M., Babanly I. M., Imamaliyeva S. Z., et al. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 590, pp. 68–74. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.223
131. Alekperova T. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. *Chem. Problems.*, 2015, no. 4, pp. 376–381.

Имамалиева Самира Закиргызы – д. ф. х. н., с. н. с., Институт Катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана; тел.: (+994) 505368127, e-mail: samira9597a@gmail.com

Samira Z. Imamaliyeva – PhD (Chem.), Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences; (+994) 505368127, e-mail: samira9597a@gmail.com

## БОРАТ АЛЮМИНИЯ И МЕТОДЫ ЕГО СИНТЕЗА 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 05.06.2018

**Аннотация.** Представлены обзор различных технологий синтеза бората алюминия и диаграмма состояния системы  $Al_2O_3$ – $B_2O_3$ . Приведены параметры синтеза и составы исходных компонентов шихты, а также габитус его кристаллов в зависимости от способов получения. Рассмотрены уникальные свойства бората алюминия в зависимости от целей получения конечного продукта. Приведены свойства полученного керамического бората алюминия, изучена его структура с применением широкого набора методов исследований. Анализ его свойств позволил определить возможные области применения материалов на основе пористой керамики в различных областях промышленности.

**Ключевые слова:** борат алюминия, нитевидные кристаллы, вискерсы, пористая керамика, композитные материалы

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/571>

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Под названием «борат алюминия» объединяются фазы, образующиеся в системе  $Al_2O_3$ – $B_2O_3$ . Материалы на их основе активно исследуются в последние годы [1–30]. Минералогические аналоги этих фаз в природе не найдены, хотя известен редкий минерал еремеевит  $Al_6(BO_3)_5(F,OH)_3$ . По своей структуре бораты алюминия схожи с фазами, образующимися в системе  $Al_2O_3$ – $SiO_2$  – силлиманитом и муллитом.

Характерной особенностью боратов алюминия является способность образовывать игольчатые/нитевидные кристаллы (вискерсы, 1D-материалы) [31]. Форма частиц в сочетании с совокупностью свойств, таких как химическая устойчивость, малая плотность, хорошие механические свойства, низкий коэффициент термического расширения обусловили широкое применение боратов алюминия.

Борат алюминия обладает высокой устойчивостью к кислотам и щелочам, в том числе к воздействию горячих минеральных кислот, а также к расплавам боратных стекол. Этот материал может быть использован для изготовления технической керамики, как легковесный огнеупор, изоляционный материал в конструкциях ядерных реакторов и как упрочняющая добавка для композитов и сплавов. Материалы на его основе могут быть использованы в качестве антикоррозионного, теплоизоляционного или электроизоляционного материала.

Борсодержащие неорганические соединения являются эффективным поглотителем нейтронного излучения в объектах атомной промышленности. Возможно применение их в качестве наполнителя в термостойких резинах, цементах, керамиках, во многих композиционных материалах. На первый план в настоящее время выходит использование бората алюминия для упрочнения сплавов, в первую очередь алюминиевых.

Бораты алюминия обладают также каталитической активностью [17]. Предложено использовать фазы, образующиеся в системе  $Al_2O_3$ – $B_2O_3$ – $SiO_2$ , в качестве матрицы для люминофоров при легировании  $Eu^{2+}$  [21]. Из-за способности нитевидных кристаллов прокалывать оболочки клеток, борат алюминия используется в генной инженерии [16].

Система  $Al_2O_3$ – $B_2O_3$  изучалась Гилиссе и Фостером [1] методом закалки образцов, сплавленных в запаянной платиновой трубке. Ими обнаружено два соединения  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  и  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ , см. рис. 1. Соединение  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  плавится incongruently при 1035 °С. Предполагается, что соединение  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  также плавится incongruently, но это заключение сделано методом экстраполяции. Авторы не исключают возможности существования твердых растворов в системе и несмешиваемости в жидкой фазе. Дальнейшие исследования дали температуру плавления  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  значительно ниже, чем полагали Гилиссе и Фостер [1]. Согласно [28], плав-

ление  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  начинается при  $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от состава, что является указанием на область гомогенности фазы.

Таким образом, область концентраций до 25 мол % оксида бора характеризуется высокими температурами плавления. При большей концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  расплав появляется в системе уже при  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшие исследования, в первую очередь структурные, показали, что состав соединения  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  намечен приблизительно. Предлагались другие стехиометрии, а именно  $\text{Al}_3\text{BO}_9$  [11]. Имеются структурные указания на узкую область гомогенности [28]. Согласно Мазза и др. [5] соединение  $\text{Al}_3\text{BO}_9$  устойчиво до  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , а при более высокой температуре переходит в фазу переменного состава на основе  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , для которой предлагалась формула  $\text{Al}_{6-x}\text{B}_x\text{O}_9$ . Однако традиционно в литературе используется обозначение  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ .

При высоких давлениях синтезированы кристаллические фазы  $\text{AlBO}_3$  и  $\text{Al}_3\text{BO}_6$  [13].

Строение боратов алюминия исследовалось с применением широкого набора методов [1, 5, 17, 19, 28], включая рентгеновскую, электронную и нейтронную дифракцию, ядерно-магнитный резонанс  $^{27}\text{Al}$  и  $^{11}\text{B}$ , комбинационное рассеяние света. Структура  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  описывается в ромбической сингонии, предлагались различные пространственные группы: *Cmc*<sub>2</sub>, *A2/am*, *Pbam* и др., параметры решетки  $\sim 5.68$ ,  $\sim 15.0$ ,  $\sim 7.69\text{ \AA}$  [11, 28]. Основной чертой структуры являются муллитоподобные цепи из октаэдров  $\text{AlO}_6$ , связанных ребрами. Эти цепи связаны между собой полиэдрами  $\text{AlO}_5$ , тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  и треугольниками  $\text{BO}_3$ . Некоторое количество бора в тетраэдрических позициях также присутствует.

По данным Гилиссе и Фостера [1] кристаллы бороалюмината описываются как ромбические кристаллы, образующие призмы (110), вытянутые по оси *c*, с совершенной спайностью по (001) и неясной по (111). Образуются двойники прорастания.

Для бората  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (моноклинная сингония, пр. группа *C2/m*) обнаружено [28] варьирование кристаллической структуры по образцу, даже в пределах одного нитевидного кристалла. Имеет место чередование упорядоченных и разупорядоченных участков. Такое поведение типично для т.н. несоизмеримых фаз, и аналогично поведению муллита [32].

### СИНТЕЗ ПОРОШКОВ БОРАТОВ АЛЮМИНИЯ

Предложено много способов синтеза порошков боратов алюминия.

Прямое спекание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при  $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет получать последовательно фазы  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

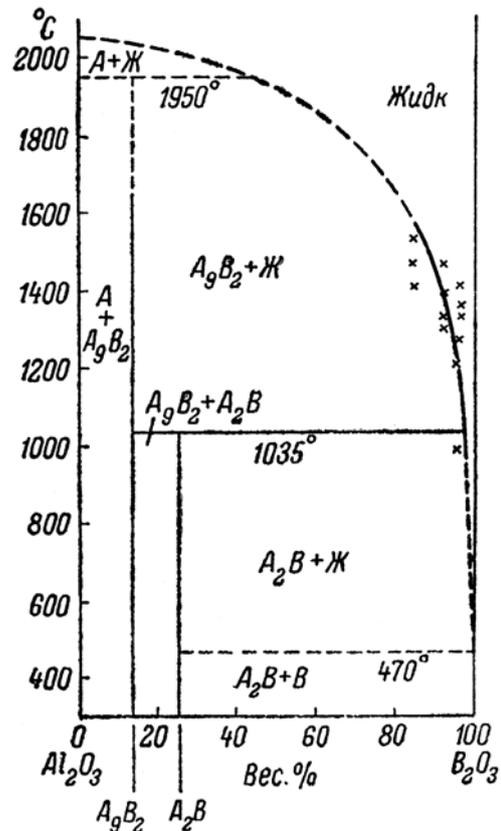


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  по данным [1]

[Fig. 1. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  [1]]

и  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , но не дает нитевидных кристаллов [6]. Спек поликристаллического бората алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , представляющий собой микрокристаллы изометричной формы, синтезировали А. Камарзин и др. из шихты состава  $\text{AlN}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$  в мольном соотношении 9:2 путем прокалывания в кварцевой ампуле при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. [13].

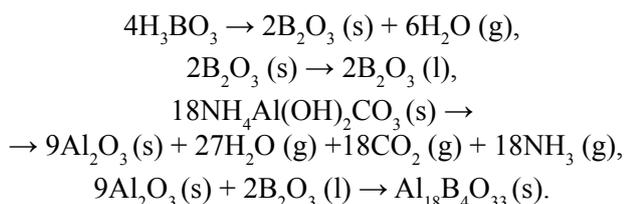
Золь-гель процесс использован для синтеза как боратов алюминия, так и смешанных фаз со структурой муллита в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [18]. Порошки боратов алюминия различной морфологии получены методом нитратного горения [28]. Нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и борная кислота растворялись в глицерине, нагревались и выдерживались 5 часов при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Нитевидные кристаллы бората алюминия, представляющие промышленный интерес, по данным многих авторов были синтезированы в широком диапазоне составов от  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  до  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  в присутствии жидкой фазы.

Китамура и др. [2] запатентовали общий способ получения нитевидных кристаллов боратов алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  или  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  путем нагрева алюминий- и борсодержащих соединений в

присутствии хлоридов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов, используемых в качестве флюса. При нагревании алюмосодержащий компонент превращается в активный оксид алюминия. При температуре 900–1400 °С в промежутке от 0.5 до 8 часов образуются нитевидные кристаллы, после чего они подвергаются обработке горячими растворами кислот для растворения флюса и остатков непрореагировавшей шихты. Нитевидные кристаллы отделяют декантацией, отстаиванием и кипячением. В частности, нитевидные кристаллы состава  $2.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  синтезированы при обжиге шихты (вес. %):  $20\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $80\text{B}_2\text{O}_3$  в платиновом тигле при 1400 °С в течение 30 минут. Выход кристаллов составил 8 % [2]. Их диаметр равнялся 10 мкм, длина 100 – 500 мкм. Борат алюминия состава  $4.87\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  был получен путем обжига шихты (вес. %):  $40\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $50\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;  $10\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре 1400 °С в течение 1 часа. Выход кристаллов толщиной около 10 мкм и длиной 200–3000 мкм составил 5 % [2].

Гёненли и др. [12] синтезировали нитевидные кристаллы  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  при 1150 °С из раствора в расплаве  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , в качестве исходных веществ используя  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и борную кислоту. Этот флюс был выбран в качестве оптимального также в работе [14] при использовании тех же исходных веществ. Простые методы синтеза нитевидных кристаллов  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  из раствора в расплаве  $\text{K}_2\text{SO}_4$  («molten salt synthesis method») предложены в работах [23, 24]. В качестве исходных реагентов использованы борная кислота, а также  $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [23] или  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  [24]. В последнем случае процесс проводят при 1100 °С, и уравнения реакций могут быть записаны следующим образом:



Реади [7] получил нитевидные кристаллы  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  путем термического разложения прекурсора  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_1/3\text{HBO}_3$  при 1000 °С. Использование добавок поливинилпирролидона (PVP) в эту систему позволило получать нитевидные кристаллы с узким разбросом по диаметру, который можно регулировать, варьируя концентрацию PVP [26].

Предложена технология синтеза бората алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  в виде игольчатых кристаллов из тройной системы  $\text{AlF}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  [3]. Кристаллизация происходит в результате минерализующего действия газообразного  $\text{SiF}_4$ , который

образовывается в результате реакции  $\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiF}_4$ . Появление активного оксида алюминия позволяет снизить температуру синтеза до 1050–1150 °С. Полученные вискерсы представляют собой длиннопризматические кристаллы толщиной 0.5–10 мкм и длиной 5–100 мкм. Насыпная масса порошка равна 0.30 г/см<sup>3</sup>. Интересным свойством нитевидного бората алюминия является сильная электризация иголочек при трении.

Синтезированы также микротрубки  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (ширина 1–15 мкм, длина до сотен мкм) прямой реакцией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и BN на воздухе при 1700 °С, 4 ч. [15].

Свойства  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  суммированы в табл. 1. Соединение обладает низкой плотностью и низким коэффициентом термического расширения.

**Таблица 1.** Физические свойства бората алюминия  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  [30]

[Table 1. Physical properties of aluminum borate  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  [30]]

Характеристика [Characteristic]	Размерность [Dimension]	Величина [Value]
Плотность [Density]	г/см <sup>3</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	2.96
Теплопроводность [Thermal conductivity]	Вт/м·К [W/m·K]	4-6
Модуль Юнга [Young's modulus]	ГПа [GPa]	400
Твердость по Моосу [Mohs hardness]		7
Коэффициент термического расширения: – аксиальный – радиальный [Coefficient of thermal expansion: – axial – radial]	10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	~ 4.5 ~ 1.9

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ

Керамика на основе бората алюминия ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) представляет особый промышленный интерес благодаря схожести своих свойств с муллитом. Материал обладает высоким модулем упругости, пределом прочности на разрыв, высокой окислительной и коррозионной стойкостью.

Плотная керамика  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (плотность 96–98 % от теоретической) получена как методикой горячего прессования при 1350 °С и давлении 34.5 МПа, так и спеканием на воздухе при 1250–1400 °С с использованием спекающих добавок ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MgO}$ ) [6].

Пористая керамика представляет интерес для таких технологических операций, как фильтрация, адсорбция, катализ и поддержка катализатора. Пористая керамика с каркасом из нитевидных кристаллов  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  синтезирована в работах [11, 29, 30]. Проводилось спекание исходного компакта из гидроксида [11] или оксида алюминия [30] и борной кислоты на воздухе при 1200–1300 °С [30]. Добавка оксида никеля [11] позволила снизить температуру синтеза до 1100 °С. Пористость составила 85–50 %.

На настоящий момент процессы синтеза бората алюминия из природных веществ и влияние спекающих добавок на формирование структуры и свойств керамики на его основе слабо изучены. Однако для промышленного применения снижение себестоимости производства данного материала представляется существенным.

Синтез бората алюминия из исходных оксидов, так же как и синтез игольчатого силиката алюминия (муллита), протекает с увеличением объема, что является определенной технологической трудностью при получении прочной керамики из подобных материалов, если совмещать в одну стадию синтез материала и спекание изделия. Поэтому в работе [20] был осуществлен синтез бората алюминия из природных веществ и получена керамика на их основе, а также изучено влияние добавки СаО на синтез и структуру материала. Введение СаО в состав исходной сырьевой смеси способствует формированию игольчатых кристаллов и увеличению выхода фазы бората алюминия, а также снижению плотности материала, а двухстадийный обжиг позволяет повысить прочность образцов с

добавкой СаО с сохранением низкой плотности.

Авторами [4] была получена легковесная керамика на основе бората алюминия путем процесса синтеза и спекания одновременно в одну стадию в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--AlF}_3$ . Шихту обжигают при 1000–1400 °С и давлении 0.1–0.3 МПа в течение 0.5–20 часов. Процесс дает более высокий выход конечного продукта (88–92 % к массе исходной шихты). Примеси представлены корундом и стеклофазой в незначительном количестве (1–3 %). Керамический материал может изготавливаться в виде конструкционных блоков с последующей механической обработкой для придания нужной формы и размеров. Низкая теплопроводность керамики и высокая пористость в сочетании с огнеупорностью позволяет использовать ее при изготовлении высокотемпературной изоляции. Высокое содержание бора (13 %) характеризует продукт как эффективный поглотитель нейтронного излучения.

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Внимание к композиционным материалам в последнее время непрерывно возрастает. Это объясняется тем, что возможности повышения механических свойств традиционных конструкционных материалов в значительной степени исчерпаны.

Композиционные материалы по удельным прочности и жесткости, прочности при высокой температуре, сопротивлению усталостному разрушению и другим свойствам значительно превосходят все известные конструкционные сплавы.

Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических свойств ком-

**Таблица 2.** Свойства керамического бората алюминия [13]

[Table 2. Properties of ceramic borate aluminum [13]]

Характеристика [Characteristic]	Показатель [Index]	
	Плотная керамика [Dense ceramics]	Легковес [Lightweight]
Цвет [Colour]	Белый [White]	Белый [White]
Форма [Form]	По форме тигля [According to the shape of the crucible]	По форме тигля [According to the shape of the crucible]
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> [Apparent density, g/cm <sup>3</sup> ]	2.92	0.8–0.85
Открытая пористость, % [Open porosity, %]	1	52–61
Предел прочности при сжатии, МПа [Compressive strength, MPa]	–	17.6–21.4
Теплопроводность, Вт/(м·К) [Thermal conductivity, W/(m·K)]	6.5	0.42–0.47
Твердость по Виккерсу [Vickers hardness]	1300	–

понентов и прочности связи между ними. Отличительной особенностью данных материалов является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств композиции выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.

По своему составу композиционные материалы состоят из основы (матрицы) и наполнителя (упрочнителя, армирующего компонента). Основой (матрицей) композиционных материалов служат металлы или сплавы, полимеры, углеродные и керамические материалы. Матрица связывает композицию, придает ей форму.

Нитевидные кристаллы алюмоборатов являются прекрасными наполнителями в металл-керамических композитах. Добавки нитевидных кристаллов  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  используются для упрочнения сплавов различного состава, в первую очередь алюминиевых, [9, 10, 22, 27]. Использовались такие сплавы, как (вес. %): 2024Al (Cu 4.79, Mg 1.49, Mn 0.611, Fe 0.245, Al остальное) [22]; 60601Al (Cu 0.34, Mg 0.75, Si 1.26, Ti < 0.15, Ni < 0.15, Zn < 0.15, Al остальное) [27]. Преимуществами являются превосходные механические характеристики композита, в том числе при повышенных температурах, и низкая цена в сравнении с вискерсами из карбида кремния. Алюмоборатные вискерсы обозначаются в литературе как АВОw.

В работе [9] исследовано влияние температуры разлива на модуль Юнга упрочненного сплава, содержащего 25 об.% вискерсов. Состав спла-

ва (вес. %): Si 12.0, Mg 1.0, Cu 0.8, Ni 1.0, Al 85.2. Решающую роль в разрушении композита играет фаза  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , образующаяся на поверхности раздела металл/АВОw. Для улучшения механических свойств композита предложено покрывать поверхность АВОw тонким слоем CuO [27].

Для тонкой фильтрации автомобильных выхлопов был создан композит  $\text{SiC}/\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ , состоящий из пористой керамики из карбида кремния, в порах которой были осаждены вискерсы бората алюминия [25]. Среди композитных материалов с использованием алюмоборатов следует упомянуть также стеклокерамику [29].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, борат алюминия представляет значительный интерес как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения. Борат алюминия – ярко выраженный полифункциональный материал.

Интерес представляют методы его получения; разнообразие химических реакций, используемых для проведения процессов синтеза, в том числе отбор оптимальных решений для реализации процессов в полупромышленных масштабах; реакции с участием твердых, жидких и газообразных фаз; управление процессами получения частиц заданной формы; механизмы роста нитевидных кристаллов.

С фундаментальной точки зрения интересны механизмы реализации нестехиометрии в кристаллах диэлектриков с жесткими ковалентными связями, фазовые равновесия, возможность образования несоразмерных фаз, сочетание порядка с элементами беспорядка в кристаллах.

## ALUMINUM BORATE AND METHODS OF ITS SYNTHESIS OVERVIEW

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

*A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov str, 119991 Moscow, Russia  
e-mail: yar461@yandex.ru*

Received 05.06.2018

**Abstract.** An overview of various technologies for the synthesis of aluminum borate and a diagram of the state of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  system are presented. The synthesis parameters and compositions of the initial components are presented. The habit of its crystals depends on the methods of preparation. The unique properties of aluminum borate are considered depending on the purpose of obtaining the final product. Properties of the obtained aluminum borate are given, its structure is studied using a wide range of research methods. Analysis of its properties made it possible to determine possible applications of materials based on porous ceramics in various industries.

**Keywords:** aluminum borate, whiskers, porous ceramics, composite materials

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/571>

## REFERENCES

1. Giolisse P. J. M., Foster M. R. *Nature*, 1962, vol. 195, no. 4836, p. 69. DOI: 10.1038/195069a0
2. Kitamura T., Sakane K., Waola H., et al. *Process for Preparing Aluminium Borate Whiskers*. US Pat. No. 4,925,641, May 15, 1990. Int.Cl<sup>5</sup>. CO1B 35/12.
3. Yarotskaya E. G., et al. SU Pat. No. 1706160, March 29, 1990.
4. Yarotskaya E. G., et al. SU Pat. No. 1799002, November 30, 1991.
5. Mazza D., Vallino M., Basco G. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, pp. 1929–1934. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb07219.x
6. Ray S. P. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, no. 9, pp. 2605–2609. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05622.x
7. Readey M. J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, pp. 3452–3456. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04448.x
8. Wada H., Sakane K., Kitamura T. *J. Mat. Sci. Let.*, 1993, vol. 12, pp. 1735–1737. DOI: 10.1007/bf00517595
9. Fei W. D., Jiang X. D., Li C., Yao C. K. *J. Mat. Sci. Let.*, 1996, vol. 15, pp. 1966–1968. DOI: 10.1007/bf00274351
10. Hu J., Xing Q. F., Yao C. K. *J. Mat. Sci. Let.*, 1997, vol. 16, pp. 835–836. DOI: 10.1023/a:1018590711207
11. Li J. X., Narita T., Ogawa J., Wadasako M. *J. Mat. Sci.*, 1998, vol. 33, pp. 2601–2605. DOI: 10.1023/a:1004309403901
12. Gönenli I. E., Tas A. C. *Powder diffraction*, 2000, vol. 15(2), pp. 104–107. DOI: 10.1017/s0885715600010927
13. Golenko V. P., Polyanskii E. V., Yarotskaya E. G., Yarotskii V. G. in “*Synthesis of Minerals*”. Alexandrov, VNIISIMS Publ., 2000, vol. 2, pp. 179–182. (in Russ.)
14. Carazeanu I., Ciupina V., Guguta C., Prodan G. *Microchim. Acta*, 2004, vol. 147, pp. 147–150. DOI: 10.1007/s00604-004-0185-7
15. Yang W., Xie Zh., Ma J., et al. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, pp. 485–487. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00084.x
16. Mizuno K., Takahashi W., Beppu T., et al. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 2005, vol. 80, pp. 163–169. DOI: 10.1007/s11240-004-9542-9
17. MacKenzie K. J. D., Smith M. E., Kemp T. F., Voll D. *Appl. Magn. Reson.* 2007, vol. 32, pp. 647–662. DOI: 10.1007/s00723-007-0044-x
18. Griesser K. J., Beran A., Voll D., Schneider H. *Mineralogy and Petrology*, 2008, vol. 92, pp. 309–320. DOI: 10.1007/s00710-007-0210-8
19. Fisch M., Armbruster T., Rentsch D., et al. *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 184, pp. 70–80. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.10.032
20. Usova Z. Yu., Pogrebenkov V. M. *Izv. Tomskogo Polytekhn. Univers.*, 2011, vol. 319(3), p. 40. (in Russ.)
21. Shirokov A. V. *Photoluminescent Properties of Oxide Luminescent Substances in the System [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × SiO<sub>2</sub>]:Eu*. Cand. Diss. (Phys.-Math.), Ul'yanovsk, 2012. (in Russ.)
22. Yang Ch., Zong Y., Zheng Zh., Shan D. *Mater. Charact.*, 2014, vol. 96, pp. 84–92. DOI: 10.1016/j.matchar.2014.07.024
23. Su P., Huang J., Wu W., Wu X. *Ceram. Inter.*, 2013, vol. 39, pp. 7263–7267. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.02.007
24. Huang Y., Xia Y., Long Q., et al. *Ceram. Inter.*, 2015, vol. 41, pp. 2607–2610. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.012
25. Wang W., Wang B., Zhu H., et al. *J. Adv. Ceram.*, 2015, vol. 4, pp. 232–236. DOI: 10.1007/s40145-015-0154-0
26. Song X., Liu W., Wang J., et al. *Ceram. Inter.*, 2017, vol. 43, pp. 9831–9837. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.04.163
27. Yue H. Y., Wang B., Gao X. et al. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 692, pp. 395–402. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.082
28. Hoffman K., Hooper T. J. N., Zhao H. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 247, pp. 173–187. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.12.027
29. Hernandez M. F., Suarez G., Cipollone M., et al. *Ceram. Inter.*, 2017, vol. 43, pp. 2188–2195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.002
30. Hernandez M. F., Suarez G., Cipollone M., et al. *Ceram. Inter.*, 2017, vol. 43, pp. 11759–11765. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.011
31. Givargizov E. I. *Highly Anisotropic Crystals*. Dordrecht e.a.: D. Reidel Publ. Comp., Tokyo: Terra Sci. Publ. Comp., 1987, 453p.
32. Padlewski S., Heine V., Price G. D. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, vol. 5, pp. 3417–3430. DOI: 10.1088/0953-8984/5/21/004

Яроцкая Евгения Григорьевна – к. х. н., н. с.,  
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,  
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, тел.: +7 (499) 5038292,  
e-mail: pffedorov@yandex.ru

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

Pavel P. Fedorov – Dr. Sci. (Chem.), Full Profes-  
sor, Laboratory Head, Prokhorov General Physics Insti-  
tute, RAS; tel.: +7 (499) 5038292, e-mail: pffedorov@  
yandex.ru

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН НА РАЗВИТИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПОГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2018 Э. М. Акберова, Д. В. Костылев, В. И. Васильева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: elmara\_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.07.2018

**Аннотация.** Электрическая неоднородность поверхности гетерогенных ионообменных мембран Ralex CM Res (MEGA a.s., Чехия) при варьировании времени измельчения ионообменника определяет интенсивность электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе и параметры диффузионных слоев. С ростом времени измельчения частиц ионообменника установлено увеличение степени дисперсности, уменьшение величины шага электрической неоднородности (суммарного размера проводящей и непроводящей фаз) поверхности, доли макропор и сглаживание микрорельефа гетерогенных сульфокатионообменных мембран. С ростом времени измельчения ионообменника от 5 до 80 мин установлено снижение скачка потенциала мембраны в полтора раза, при котором начинается уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя. Выявлена общая тенденция снижения общей и эффективной толщин диффузионного слоя с уменьшением шага электрической неоднородности поверхности мембран.

**Ключевые слова:** гетерогенная сульфокатионообменная мембрана, неоднородность поверхности, диффузионный пограничный слой, электроконвективная неустойчивость, сверхпредельные токовые режимы.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/572>

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие концепции диффузионного слоя (ДС) и определение его параметров представляет большой интерес для понимания процессов переноса в электромембранных системах. Размеры диффузионного пограничного слоя (ДПС) являются одной из важнейших кинетических характеристик диффузионной кинетики, поскольку определяют величину плотности потока вещества на межфазной границе:

$$\delta_N = \frac{D(C_0 - C_s)}{J}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии электролита,  $C_s$  – концентрация вещества на границе раствор-мембрана,  $C_0$  – концентрация вещества за пределами диффузионного слоя,  $\delta_N$  – эффективная толщина диффузионного слоя,  $J$  – поток вещества. Уменьшение толщины диффузионного слоя приводит к повышению скорости процесса.

Теоретически оценить эффективную толщину ДПС позволяет уравнение Пирса [1] для предельной плотности тока  $i_{\text{lim}}$ :

$$i_{\text{lim}} = \frac{FDC_0}{\delta(T_1 - t_1)}. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $D_0$  – коэффициент диффузии электролита,  $C_0$  – концентрация электролита на входе в канал обессоливания,  $F$  – число Фарадея,  $\delta$  – толщина ДПС,  $T_1$  и  $t_1$  – число переноса противоионов в мембране и растворе, соответственно. Для относительно коротких каналов, состоящих из двух параллельных пластин, толщина диффузионного слоя Нернста в растворе может быть рассчитана также по уравнению Левека в соответствии с теорией конвективной диффузии [2]:

$$\delta_{\text{Lev}} = 0.71h \left( \frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где  $L$  – длина пути обессоливания,  $h$  – межмембранное расстояние,  $V_0$  – линейная скорость протока раствора.

Экспериментально структура диффузионного слоя может быть исследована с помощью различных косвенных методов: путем обработки вольтамперных кривых [3, 4], хронопотенциограмм [4, 5] и спектров электрохимического импеданса [6, 7]. Прямым экспериментальным методом определения толщины ДС является лазерная интерферометрия [8–11]. Результаты теоретических расчетов с использованием двумерной “базовой” 2D-модели переноса ионов и воды в электродиализной ячейке с учетом электроконвекции, предложенной М. Х. Уртенковым и др. [12], достоверно согласуются с экспериментальными значениями толщин диффузионных слоев, найденными из интерферограмм [13].

Толщина ДС в мембранных системах зависит от многих факторов. Наиболее существенными являются гидродинамика течения [11, 14–17] и геометрия канала [8, 9, 15, 17–19]. К очевидным способам уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя относятся увеличение скорости подачи растворов, ускоряющее доставку ионов к поверхности, и использование спейсеров в межмембранном пространстве, облегчающее перемешивание раствора.

В работе [17] установлено, что рост линейной скорости подачи растворов хлорида натрия разной концентрации вызывает снижение толщины диффузионного слоя более чем в 2.5 раза. Шестикратное увеличение скорости протока раствора приводит к уменьшению толщины ДПС в растворе на границе с катионо- и анионообменными мембранами в 1.7 и 1.4 раза соответственно [15]. Введение в канал спейсеров более эффективно: толщины ДПС уменьшаются в 1.7–2.3 раза по сравнению с гладкими каналами [17]. Методом лазерной интерферометрии установлено прерывание диффузионного слоя в канале с ионообменными спейсерами: увеличение толщины диффузионных пограничных слоев перед спейсером, а затем резкое уменьшение [8, 9, 18]. Использование спейсеров из инертного материала приводит к увеличению падения напряжения и сокращению рабочей поверхности [20], что в каналах как с катионообменными, так и анионообменными мембранами сопровождается ростом толщины диффузионного слоя в растворе на 20–60 и 30–80 % соответственно [15]. Однако замена авторами [15] инертных турбулизирующих вставок на ионопроводящие не позволило существ-

венно интенсифицировать процесс: для катионообменных мембран использование данных вставок в канале сопровождается уменьшением толщин ДПС на 2–18 %, в то время как в случае анионообменных мембран размеры диффузионного слоя увеличиваются на 1–27 %.

В системах с ионообменными мембранами толщина ДС может зависеть от свойств поверхности. В работе [4] для гомогенной мембраны Nafion установлено уменьшение определенной по данным вольтамперометрии толщины диффузионного слоя в 1.5 раза по сравнению с гетерогенной мембраной МК-40. Данный факт авторами был объяснен возможной зависимостью толщины ДС от электрической неоднородности и гидрофобности поверхности мембраны. Согласно расчетам, проведенным в [19], наличие на гладких мембранах прямоугольных и треугольных по форме ионопроводящих выступов высотой от 25 до 300 мкм способствовало уменьшению толщины диффузионного слоя. В работе [21] показано, что изменение свойств поверхности мембран (электрическая и геометрическая неоднородность) в ходе температурного модифицирования определяет параметры диффузионных слоев при плотностях тока, превышающих предельные диффузионные. Известно небольшое количество работ, посвященных закономерностям формирования диффузионных слоев в зависимости от степени неоднородности поверхности ионообменных мембран, что определило задачи настоящей работы. Целью работы является лазерно-интерферометрическое изучение влияния разной степени дисперсности сульфокатионообменника экспериментальных образцов гетерогенных мембран Ralex CM Pes на толщины диффузионных слоев в растворе на межфазной границе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны экспериментальные образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран Ralex CM Pes («MEGA» a.s., Чехия), которые были получены вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника различной степени дисперсности с полиэтиленом. Объемное соотношение катионита и полиэтилена сохранялось при этом одинаковым. Объемная доля ионообменной смолы в смеси, используемой при изготовлении серии мембран CM Pes, составляла 58 %. Степень дисперсности сульфокатионообменника варьировалась путем использования разного времени его измельчения от 5 до 80 мин. Образцы исследуемых

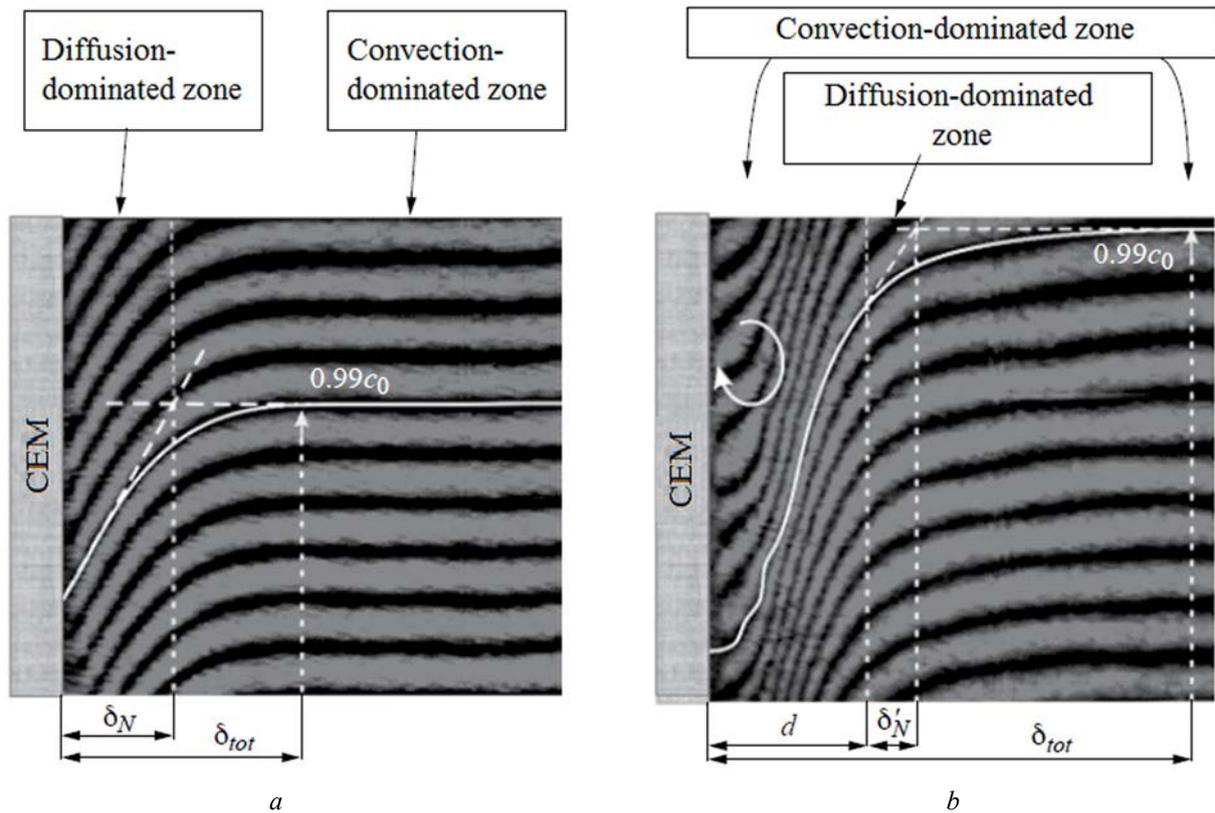
мембран подвергали стандартной солевой подготовке [22].

Эксперименты по изучению формирования и развития концентрационных полей на межфазной границе при интенсивных токовых режимах были выполнены в семисекционной электродиализной ячейке. Исследуемый мембранный канал состоял из однотипных сульфокатионообменных мембран. Высота мембранного канала  $L$  составляла  $4.1 \cdot 10^{-2}$  м, ширина  $1.4 \cdot 10^{-2}$  м, межмембранное расстояние  $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$  м. Раствор 0.02 М хлорида натрия в исследуемую секцию подавался со скоростью  $1.3 \cdot 10^{-3}$  м ( $Re = 2.6$ ). Электродиализ был проведен в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация).

Для исследования диффузионных слоев в электромембранных системах использовали установку

по схеме Маха–Цендера. Схема, методы получения и декодирования интерферограмм описаны в [11, 16, 23]. Интерферограммы снимались на координате по направлению подачи раствора  $y = 0.64L$ .

В качестве общей толщины диффузионного слоя  $\delta_{tot}$  принималось расстояние от границы раздела до точки в растворе с концентрацией равной 0.99 от концентрации за его пределами (рис. 1а). Толщина диффузионного слоя Нернста  $\delta_N$  определялась как расстояние от межфазной границы до точки пересечения касательных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. При сверхпредельных токовых режимах толщина диффузионного слоя Нернста  $\delta'_N$ , согласно [13, 24], была получена пересечением касательных к профилю концентрации, проведенных на границе области электроконвективной неустойчивости  $d$  и зоны устойчивого концентрационного распределения (рис. 1b). Размер области конвективной неуста-



**Рис. 1.** Интерферограммы, отображающие концентрационные профили в растворе на границе с катионообменной мембраной при допредельной  $i = 0.5 i_{lim}$  (a) и сверхпредельной  $i = 2 i_{lim}$  (b) плотностях тока.  $\delta_{tot}$  – полная толщина диффузионного слоя;  $\delta_N$  – эффективная локальная толщина диффузионного слоя Нернста при  $i < i_{lim}$ ; толщины области с доминирующим диффузионным механизмом доставки ионов  $\delta'_N$  и области электроконвективной неустойчивости  $d$  при  $i > i_{lim}$ . Адаптировано из [27]

**[Fig. 1.** Interferometric bands visualizing concentration profiles in solution on the boundary with cation-exchange membrane at underlimiting  $i = 0.5 i_{lim}$  (a), and overlimiting  $i = 2 i_{lim}$  (b) current densities.  $\delta_{tot}$  is the total diffusion layer thickness;  $\delta_N$  is the effective Nernst's local diffusion layer thickness at  $i < i_{lim}$ ; the thicknesses of the diffusion-dominated zone  $\delta'_N$  and of the electroconvective instability region  $d$  at  $i > i_{lim}$ . Adapted from [27]]

бильности  $d$  определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер [21, 25, 26].

При измерении вольтамперной характеристики исследуемой мембраны использовались два хлоридсеребряных зонда, расположенные по обе стороны на расстоянии 1.3 мм от ее поверхности. При построении ВАХ вместо суммарного скачка потенциала  $\Delta\phi$  использовали величину приведенного скачка потенциала  $\Delta\phi'$  [28, 29]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (4)$$

где  $\Delta\phi$  – измеряемая величина суммарного скачка потенциала при плотности тока  $i$ ,  $R_{ef}$  (Ом·см<sup>2</sup>) – эффективное сопротивление мембранной системы, определяемое по наклону начального участка вольтамперной кривой при низких значениях плотности электрического тока  $(\partial\Delta\phi / \partial i)_{i \rightarrow 0}$ .

Исследования морфологии поверхности набухших мембран проводили методом растровой электронной микроскопии с применением микроскопа марки JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом [30, 31]. Количественная оценка доли и размеров ионообменного материала и макропор на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [32].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура поверхности исследуемых гетерогенных катионообменных мембран Ralex является неоднородной: визуализируются участки проводящей электрический ток поверхности (частицы ионообменника) и инертные участки полиэтилена, соответствующие непроводящей поверхности. Установлено, что с увеличением продолжительности измельчения ионита соотношение проводящей и непроводящей фазы на поверхности мембран сохраняется постоянным. Доля ионообменника на поверхности экспериментальных мембран Ralex в набухшем состоянии составляет 15–17 %. С ростом времени измельчения ионообменника от 5 до 80 мин выявлено уменьшение размеров проводящих участков на 20 %, увеличение их общего количества и значительное возрастание доли ионообменных частиц с размером менее 1.4 мкм на поверхности мембран (рис. 2а). Согласно проведенным в работе [33] оценкам для выпускаемых в промышленном масштабе компанией «MEGA» a.s. (Чехия) мембран Ralex CM Res нами

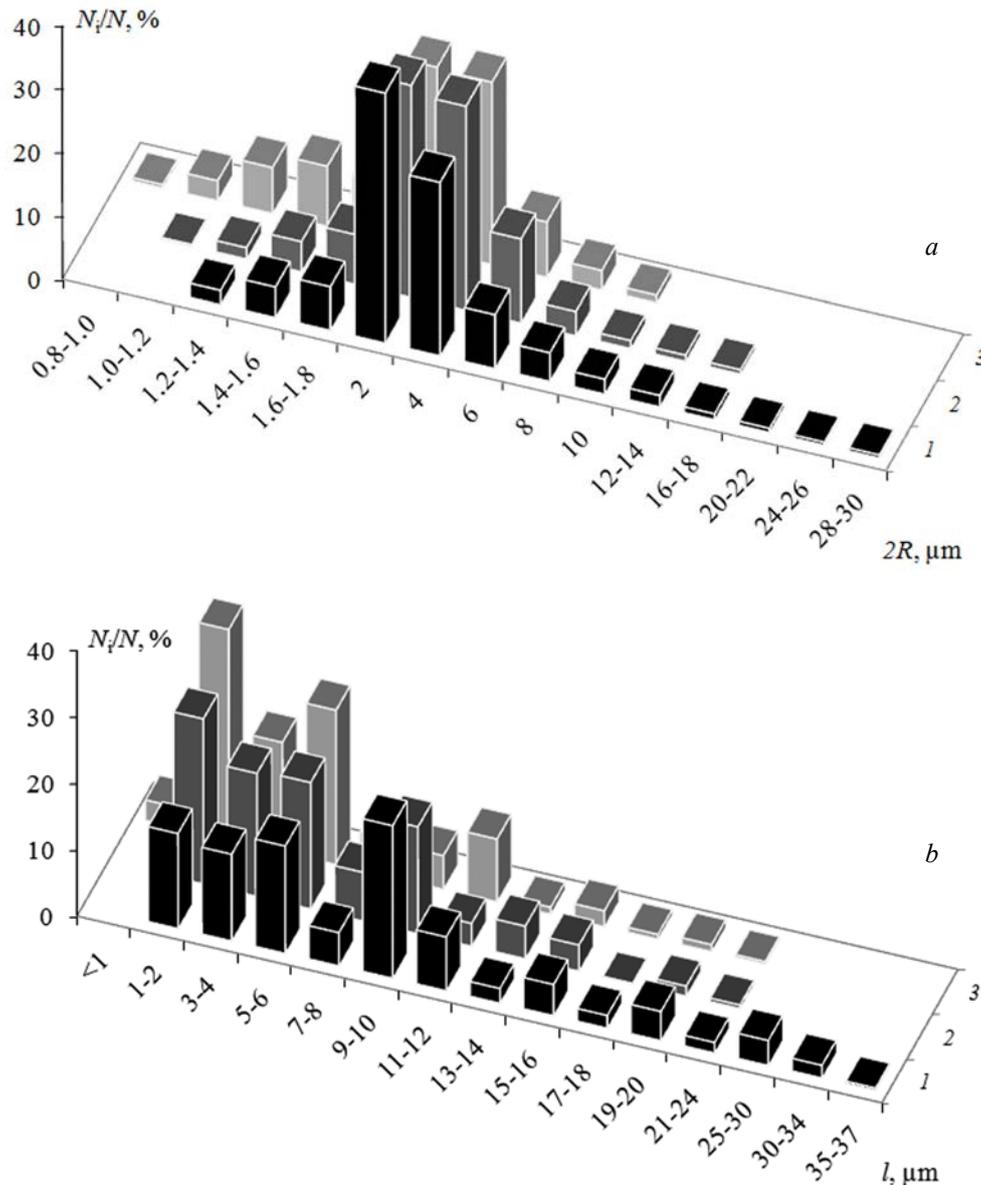
установлено, что размеры участков выхода ионообменника на поверхность мембраны – от 1 до 14 мкм, значение их средневзвешенного радиуса равно  $\bar{R} = 1.88$  мкм.

Увеличение продолжительности измельчения ионообменных частиц соответствует росту их степени дисперсности: для образцов мембран с измельчением ионообменника в течение 5 и 80 мин разброс величин степени дисперсности составляет  $(3-80) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$  и  $(7-125) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$  соответственно. Установлено, что с ростом степени дисперсности ионообменных частиц средневзвешенная величина расстояния между ними уменьшается на 40 %. При этом на поверхности мембран при времени измельчения ионообменника 80 мин минимальная протяженность непроводящих участков составляет менее 1 мкм, а большая часть ионообменных частиц находится на расстоянии от 1 до 8 мкм (рис. 2б). Шаг электрической неоднородности, являющийся характеристикой неоднородности поверхности мембран и равный сумме средневзвешенных величин проводящего и непроводящего участков, линейно уменьшается от 13.0 до 8.5 мкм с увеличением времени измельчения ионообменника от 5 до 80 мин.

Сравнение АСМ-изображений поверхности экспериментальных мембран показало, что мембрана с большей степенью дисперсности ионообменника, соответствующей времени измельчения 80 мин, характеризуется гладкой в микрометрическом масштабе поверхностью. Для мембран со временем измельчения ионообменника 5 и 80 мин размах высот составлял 486 и 286 нм соответственно. Установлено, что размах высот микропрофиля поверхности мембраны с меньшей степенью дисперсности ионита гораздо больше не только за счет размеров частиц ионообменника, но и более развитой пористости. Уменьшение продолжительности измельчения частиц ионита приводит к увеличению пористости на 26 %.

В соответствии с теорией конвективной диффузии по уравнению (3) была рассчитана толщина диффузионного слоя  $\delta_{lev}$  в растворе на границе с катионообменной мембраной. Данная величина составила 331 мкм. Установлено, что в области допредельных и предельных токов для исследуемых экспериментальных образцов мембран Ralex CM Res с разным временем измельчения ионообменника в растворе хлорида натрия толщина ДС меньше своего теоретического значения.

На рис. 3 представлены экспериментально полученные зависимости общей ( $\delta_{tot}$ ) и эффективной ( $\delta_N$ ) толщин диффузионного слоя, а также размера

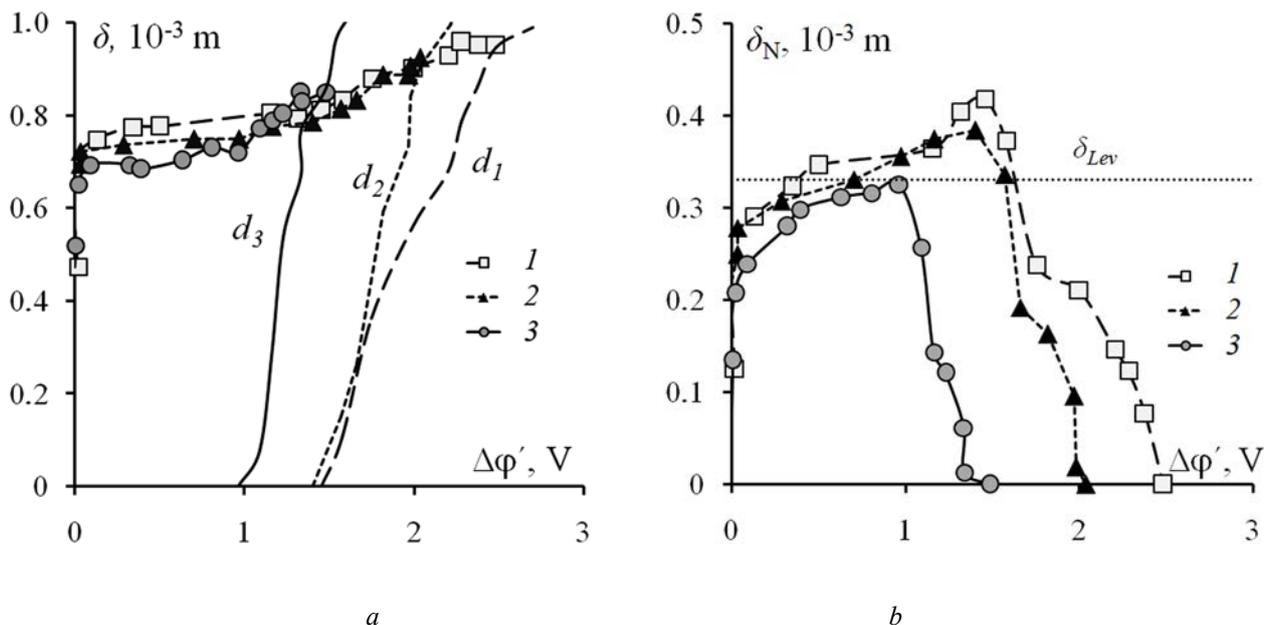


**Рис. 2.** Распределение по размерам участков ионообменника (а) и расстояния между ними (б) на поверхности набухших образцов ионообменных мембран Ralex CM Pes при времени измельчения ионита 5 (1), 40 (2) и 80 (3) мин

**[Fig. 2.** Distribution of the ion-exchange regions along the sizes (а) and the distances between them (б) on the surface of the swollen samples of ion-exchange membranes Ralex CM Pes for the milling time of the ion-exchanger 5 (1), 40 (2) and 80 (3) min]

области электроконвективной неустойчивости (d) от приведенного скачка потенциала. С увеличением плотности тока экспериментально обнаружены рост области конвективной неустойчивости раствора у поверхности мембраны и общей толщины  $\delta_{tot}$ , но уменьшение толщины диффузионного слоя Нернста  $\delta_N$ . Когда размеры области конвективной неустойчивости соответствуют общей толщине пограничного слоя, происходит полное разрушение диффузионного слоя.

С ростом времени измельчения ионообменника от 5 до 80 мин установлено снижение скачка потенциала мембраны, при котором начинается уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя. Полное разрушение диффузионного слоя в растворе на границе с мембраной при времени измельчения ионообменных частиц 80 мин зафиксировано при приведенном скачке потенциала в 1.7 раза меньше, чем в случае с мембраной при продолжительности измельчения ионита 5 мин (рис. 3). Дан-



**Рис. 3.** Зависимость общей (а), эффективной (б) толщин диффузионного слоя и размера области конвективной неустойчивости (d) в растворе на границе с экспериментальными сульфокатионообменными мембранами Ralex CM Pes от приведенного скачка потенциала  $\Delta\varphi'$ :  $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V = 1.3 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$  м,  $y = 2.6 \cdot 10^{-2}$  м (0.64L). Время измельчения ионообменника: 5 (1), 40 (2) и 80 (3) мин

[Fig. 3. The dependence of the total (a), effective (b) thicknesses of the diffusion layer and the size of the convective instability region (d) in the solution at the boundary with the experimental sulfocation-exchange membranes Ralex CM Pes from reduced potential drop:  $C_0(\text{NaCl}) = 2.0 \cdot 10^{-2}$  M,  $V = 1.3 \cdot 10^{-3}$  m/s,  $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$  m,  $y = 2.6 \cdot 10^{-2}$  m (0.64L). Ion-exchanger milling time: 5 (1), 40 (2) and 80 (3) min]

ный факт обусловлен более интенсивным электроконвективным перемешиванием раствора на границе с мембраной Ralex CM Pes с максимальной степенью дисперсности частиц ионообменника, хотя и минимальной шероховатостью поверхности среди исследуемых образцов мембран.

Выявлена корреляция между параметрами диффузионных слоев и шагом электрической неоднородности поверхности мембран (рис. 4). При увеличении времени измельчения и, соответственно, уменьшении шага электрической неоднородности поверхности установлено снижение общей и эффективной толщин диффузионного слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

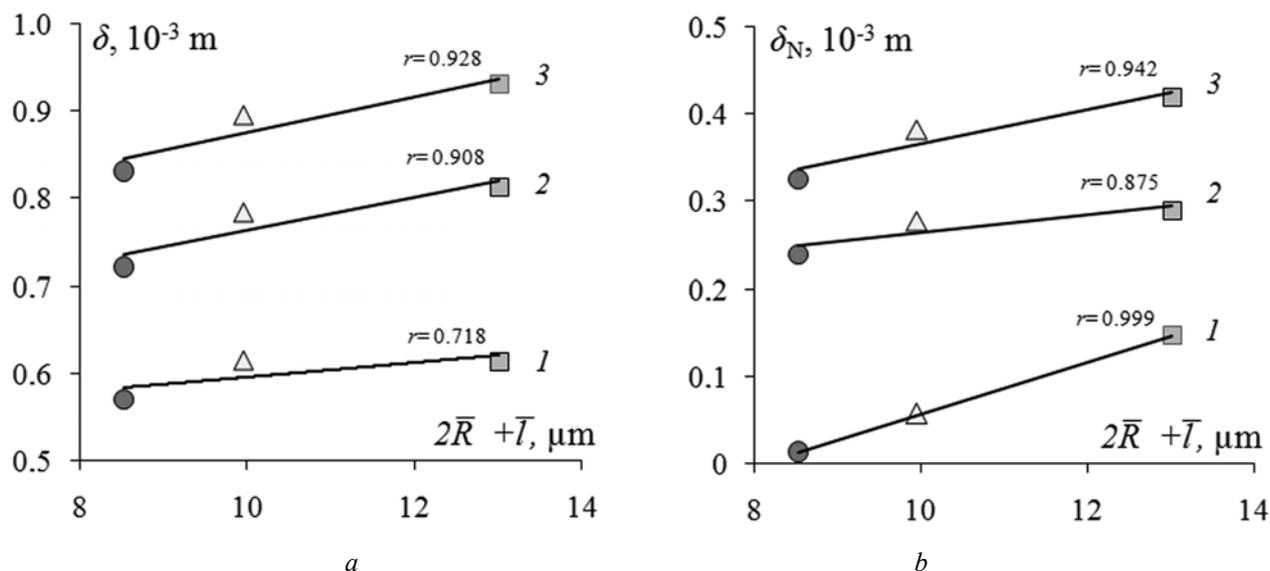
Микроскопическими методами выявлены различия свойств поверхности гетерогенных сульфокатионообменных мембран Ralex CM Pes разной технологии изготовления. С ростом времени измельчения частиц ионообменника от 5 до 80 мин. происходит уменьшение величины шага электрической неоднородности поверхности, доли макропор и сглаживание микрорельефа. Наиболее однородным распределением характеристик поверхнос-

ти обладает мембрана, полученная при времени измельчения ионообменника 80 мин.

Методом лазерной интерферометрии измерены толщины диффузионных слоев и области электроконвективной неустойчивости в растворе хлорида натрия на границе с экспериментальными сульфокатионообменными мембранами Ralex CM Pes с разной степенью дисперсности ионообменника. Установлено, что изменение микроструктуры поверхности исследуемых мембран при изменении условий технологии их изготовления определяет интенсивность электроконвективного перемешивания на границе мембрана-раствор и параметры диффузионных слоев. С ростом времени измельчения ионообменника, что соответствует уменьшению суммарного размера проводящей и непроводящей фаз на поверхности мембран, установлена тенденция снижения общей и эффективной толщин диффузионного слоя.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-925.2018.3.*

*Авторы выражают благодарность компании «Mega» a.s. (Чешская Республика) и г-ну Л. Новаку за предоставленные экспериментальные мембраны Ralex CM Pes.*



**Рис. 4.** Зависимость общей (а) и эффективной (б) толщин диффузионного слоя от шага электрической неоднородности поверхности мембран Ralex CM Pes при кратности превышения предельной диффузионной плотности тока: 0.5 (1); 2.0 (2) и 3.0 (3).  $r$  – коэффициент корреляции

[Fig. 4. The dependence of the total (a) and effective (b) thicknesses of the diffusion layer from electrical heterogeneity spacing of CM Pes membrane surface at currents that are higher than the diffusion limiting current density by 0.5 (1); 2.0 (2); and 3.0 times (3).  $r$  is the correlation coefficient]

*Микрофотографии и АСМ-изображения поверхности мембран получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Peers A. M. // *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, vol. 21, pp. 124–125. DOI: 10.1039/DF9562100117
- Newman J., Thomas-Alyea K. E. // *Electrochemical Systems*. New York, John & Sons, 2004, 672 p.
- Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. // *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, № 51, pp. 14208–14222. DOI: 10.1021/jp073103d
- Козмай А. Э., Никоненко В. В., Письменная Н. Д., Пряхина О. Д., Систа Ф., Пурселли Ж. // *Электрохимия*, 2010, т. 46, № 12, с. 1477–1483. DOI: 10.1134/S1023193510120074
- Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 45–61. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.007
- Sistat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C., Pourcelly G., Nikonenko V. // *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, № 22, pp. 6380–6390. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.041
- Мареєв С. А., Козмай А. Э., Письменная Н. Д., Никоненко В. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 2, с. 172–177. [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_2\\_2011\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_009.pdf)
- Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В. // *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 11, с. 1339–1347. DOI: 10.1023/A:1012763531803
- Grigorochuk O. V., Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A. // *Desalination*, 2005, vol. 184, pp. 431–438. DOI: 10.1016/j.desal.2005.03.048
- Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В. // *Электрохимия*, 2006, т. 42, № 11, с. 1340–1345. DOI: 10.1134/S1023193506110061
- Васильева В. И. // *Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация*, 2007, № 1, с. 359–379.
- Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190–202. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.033
- Nikonenko V. V., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Uzdenova A. M., Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Pismenskaya N. P., Mareev S. A., Pourcelly G. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, vol. 235, pp. 233–246. DOI: 10.1016/j.cis.2016.06.014
- Pérez-Herranz V., Guiñón J. L., García-Antón J. // *J. Applied Electrochem.*, 2000, vol. 30, iss. 7, pp. 809–816. DOI: 10.1023/A:100402242
- Shahi V. K., Thampy S. K., Rangarajan R. // *Desalination*, 2001, vol. 133, pp. 245–258. DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00105-9
- Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В., Малыхин М. Д. // *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 8, с. 949–955. DOI: 10.1023/A:1016809727673
- Pawlowski S., Sistat Ph., Crespo J. G., Velizarov S. // *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 471, pp. 72–83. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.075
- Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Grigorochuk O. V. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.008

19. Tadimetri J. G. D., Kurian V., Chandra A., Chattopadhyay S. // *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 499, pp. 418–428. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.001
20. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Письменский В. Ф., Литвинов С. П. // *Журн. прикл. химии*, 1979, т. 52, с. 1053–1058.
21. Акберова Э. М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 3, с. 314–320. [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_19\\_3\\_2017\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_19_3_2017_001.pdf)
22. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Дворкина Г. А., Шельдешов Н. В. *Физико-химические свойства ионообменных материалов*, Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. 82 с.
23. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorichuk O. V., Petrunya I. P. // *Desalination*, 2006, vol. 192, № 1–3, pp. 408–414. DOI: 10.1016/j.desal.2005.06.055
24. Vasil'eva V., Zhiltsova A., Shaposhnik V., Zabolotsky V., Lebedev K., Malykhin M. // “*Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes*”. Proceedings of Intern. Conf., 28 May – 2 June, 2012, Krasnodar, 2012, pp. 233–235.
25. Васильева В. И., Акберова Э. М., Заболоцкий В. И. // *Электрохимия*, 2017, т. 53, № 4, с. 452–465. DOI: 10.1134/S1023193517040127
26. Акберова Э. М., Васильева В. И., Мalykhin M. Д. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 3, с. 273–280. [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_17\\_3\\_2015\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_3_2015_002.pdf)
27. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртеннов М. Х., Пурсели Ж. // *Электрохимия*, 2017, т. 53, № 10, с. 1266–1289. DOI: 10.1134/S1023193517090099
28. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E. J. // *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 71, pp. 105–116. DOI: 10.1016/0376-7388(92)85010-G
29. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, с. 325–345. DOI: 10.1134/S102319350703010X
30. Васильева В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В., Черных Е. И., Сирота Е. А., Агапов Б. Л. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 9, с. 27–34. DOI: 10.1134/S1027451013050194
31. Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. // *Журн. физ. химии*, 2014, т. 88, № 8, с. 1114–1120. DOI: 10.1134/S0036024414080317
32. Сирота Е. А., Крапина Н. А., Васильева В. И., Мalykhin M. Д., Селеменов В. Ф. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2011, № 2, с. 53–59.
33. Васильева В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М., Фатаева А. И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 3, с. 257–261. [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_3\\_2014\\_003.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_3_2014_003.pdf)

## THE EFFECT OF THE DISPERSITY OF SULFOCATION-EXCHANGER OF HETEROGENEOUS MEMBRANES ON THE DEVELOPMENT OF DIFFUSION BOUNDARY LAYERS UNDER INTENSIVE CURRENT MODES

© 2018 E. M. Akberova, D. V. Kostylev, V. I. Vasil'eva

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: [elmara\\_09@inbox.ru](mailto:elmara_09@inbox.ru)

Received 27.07.2018

**Abstract.** Recently, an idea regarding the surface optimization of ion-exchange membranes, aimed at increasing the overlimiting mass transfer by the development of heteroelectroconvection, has been extensively developed. Therefore, the purpose of the work is to conduct a laser-interferometric study of the effect which sulfocation-exchangers of experimental samples of heterogeneous Ralex CM Pes of varying dispersity have on the thickness of diffusion layers in a solution of the interphase boundary. Experimental samples of heterogeneous sulfocation-exchange membranes Ralex CM Pes (“MEGA” a.s., Czech Republic) were selected for the study. They were obtained by rolling a homogenized mixture of the milled ion-exchanger of various degrees of dispersity with polyethylene. The volume ratio of cation-exchanger to polyethylene was kept the same. The degree of dispersity of the sulfocation-exchanger varied due to different milling times of 5 to 80 minutes. The experiments were performed in a seven-compartment electro dialysis cell with stable concentration-temperature stratification of the electro dialyzer in a gravitational field. An interferometric setup was used to visualize the transport processes at the membrane-solution boundary.

A comparative analysis of the effect the electrical and geometric heterogeneity of the surface of the heterogeneous sulfocation-exchanger Ralex CM Pes membranes has on the conditions for the formation and development of diffusion layers under intense current modes was carried out. It was established that an increase in the milling time for the ion-exchanger particles leads to a decrease in the magnitude of the electrical inhomogeneity spacing of the surface and the fraction of macropores. Also, microrelief smoothing takes place. An increase in the time of the ion-exchanger milling from 5 to 80 min results in a 1.5 times decrease of the potential drop of the membrane. At this point the effective thickness of the diffusion layer begins to decrease. The study revealed the tendency of a decrease in the total and effective thickness of the diffusion layer with a decrease in the electrical inhomogeneity spacing of the membrane surface.

**Keywords:** heterogeneous sulfocation-exchange membrane, surface inhomogeneity, diffusion boundary layer, electroconvective instability, overlimiting current regimes.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/572>

### ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation (grant number MK-925.2018.3).

The authors would like to thank MEGA a.s. (Czech Republic) and its owner Mr. L. Novak for providing experimental samples of the Ralex CM Pessulfocation-exchange membranes.

The equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University was used to make microphotographs and AFM images of the membrane surface. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

### REFERENCES

- Peers A. M. *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, vol. 21, pp. 124–125. DOI: 10.1039/DF9562100117
- Newman J., Thomas-Alyea K. E. *Electrochemical Systems*. New York, John & Sons, 2004, 672 p.
- Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, no. 51, pp. 14208–14222. DOI: 10.1021/jp073103d
- Kozmai A. E., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Pryakhina O. D., Sistas P., Pourcelly G. *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 12, pp. 1383–1389. DOI: 10.1134/S1023193510120074
- Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 45–61. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.007
- Sistas P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C., Pourcelly G., Nikonenko V. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 22, pp. 6380–6390. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.041
- Mareev S. A., Kozmay A. E., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter And Interphases], 2011, vol. 13, no. 2, pp. 172–177. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_2\\_2011\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_009.pdf) (in Russ.)
- Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorichuk O. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, no. 11, pp. 1164–1171. DOI: 10.1023/A:1012763531803
- Grigorichuk O. V., Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A. *Desalination*, 2005, vol. 184, pp. 431–438. DOI: 10.1016/j.desal.2005.03.048
- Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Grigorichuk O. V. *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, no. 11, pp. 1202–1207. DOI: 10.1134/S1023193506110061
- Vasil'eva V. I. *Vestnik VGU, seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2007, no. 1, pp. 359–379. (in Russ.)
- Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistas P., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190–202. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.033
- Nikonenko V. V., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Uzdenova A. M., Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Pismenskaya N. P., Mareev S. A., Pourcelly G. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, vol. 235, pp. 233–246. DOI: 10.1016/j.cis.2016.06.014
- Pérez-Herranz V., Guiñón J. L., García-Antón J. // *J. Applied Electrochem*, 2000, vol. 30, iss. 7, pp. 809–816. DOI: 10.1023/A:100402242
- Shahi V. K., Thampy S. K., Rangarajan R. *Desalination*, 2001, vol. 133, pp. 245–258. DOI: 10.1016/S0011-9164(01)00105-9
- Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorichuk O. V., Malykhin M. D. *Russ. J. Electrochem*, 2002, vol. 38, no. 8, pp. 846–852. DOI: 10.1023/A:1016809727673
- Pawlowski S., Sistas Ph., Crespo J. G., Velizarov S. *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 471, pp. 72–83. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.07.075
- Shaposhnik V. A., Vasil'eva V. I., Grigorichuk O. V. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.008
- Tadimetri J. G. D., Kurian V., Chandra A., Chattopadhyay S. *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 499, pp. 418–428. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.001
- Gnusin N. P., Zabolotskiy V. I., Pismenskiy V. F., Litvinov S. P. *Zhurn. prikl. khimii* [Journal Applied Chemistry], 1979, vol. 52, pp. 1053–1058. (in Russ.)
- Akberova E. M. *Condensed Matter And Interphases*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 314–320. Available at:

[http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_19\\_3\\_2017\\_001.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_19_3_2017_001.pdf) (in Russ.)

22. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dvorkina G. A., Shel'deshov N. V. *Fiziko-khimicheskiye svoystva ionoobmennyykh materialov* [Physico-Chemical Properties of Ion-Exchange Materials]. Krasnodar: Izd-vo Kuban. gos. un-ta Publ., 1999, 82 p. (in Russ.)

23. Vasil'eva V. I., Shaposhnik V. A., Grigorochuk O. V., Petrunya I. P. *Desalination*, 2006, vol. 192, no. 1–3, pp. 408–414. DOI: 10.1016/j.desal.2005.06.055

24. Vasil'eva V., Zhiltsova A., Shaposhnik V., Zabolotsky V., Lebedev K., Malykhin M. "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes". Proceedings of Intern. Conf., 28 May–2 June, 2012, Krasnodar, 2012, pp. 233–235.

25. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Zabolotskii V. I. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 398–410. DOI: 10.1134/S1023193517040127

26. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., Malykhin M. D. *Condensed Matter and Interphases*, 2015, vol. 17, no. 3, pp. 273–280. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_17\\_3\\_2015\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_3_2015_002.pdf) (in Russ.)

27. Nikonenko V. V., Mareev S. A., Pis'menskaya N. D., Uzdanova A. M., Kovalenko A. V., Urtenov M. Kh., Pourcelly G. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 10, pp. 1122–1144. DOI: 10.1134/S1023193517090099

28. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E. J. *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 71, pp. 105–116. DOI: 10.1016/0376-7388(92)85010-G

29. Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Sistas Ph., Pourcelly G., Larshe K. *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, no. 3, pp. 307–327. DOI: 10.1134/S102319350703010X

30. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., Chernykh E. I., Sirota E. A., Agapov B. L. *J. Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 5, pp. 833–840. DOI: 10.1134/S1027451013050194

31. Pismenskaya N. D., Akberova E. M., Nebavskaya K. A. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 8, pp. 1293–1299. DOI: 10.1134/S0036024414080317

32. Sirota E. A., Kranina N. A., Vasil'eva V. I., Malykhin M. D., Selemenev V. F. *Vestnik VGU, seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2011, no. 2, pp. 53–59. Available at: [http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2011&num=02&f\\_name=2011-02-08](http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2011&num=02&f_name=2011-02-08) (in Russ.)

33. Vasil'eva V. I., Zhiltsova A. V., Akberova E. M., Fataeva A. I. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter And Interphases], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 257–261. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_3\\_2014\\_003.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_3_2014_003.pdf) (in Russ.)

*Акберова Эльмара Маликовна* – к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: [elmara\\_09@inbox.ru](mailto:elmara_09@inbox.ru)

*Костылев Денис Викторович* – студент химического факультета, Воронежский государственный университет

*Васильева Вера Ивановна* – д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: [viv155@mail.ru](mailto:viv155@mail.ru)

*Elmara M. Akberova* – Cand. Sci. (Chem.), Leading Engineer of the Analytical Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: [elmara\\_09@inbox.ru](mailto:elmara_09@inbox.ru)

*Denis V. Kostylev* – the student of Chemical Faculty, Voronezh State University

*Vera I. Vasil'eva* – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Analytical Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: [viv155@mail.ru](mailto:viv155@mail.ru)

## МОДИФИКАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ПРИ КОСВЕННОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА

© 2018 А. С. Алемасова, Н. Д. Щепина, А. Н. Чуприна, А. С. Сергеева, А. В. Добрыдин

*Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, 83001 Донецк, Украина  
e-mail: alemasovaa@gmail.com*

Поступила в редакцию 06.08.2018

**Аннотация.** Модифицированы аналитические формы для косвенного атомно-абсорбционного определения фосфора: 1:1-молибдожелезосфатный гетерополикомплекс и ионный ассоциат фенантролина меди(II) (3:1) с гетерополианионом фосфора, которые обеспечивают повышенную селективность и чувствительность определения. Разработана методика косвенного пламенного атомно-абсорбционного определения фосфора в воде, отличающаяся от известных улучшенной воспроизводимостью, экспрессностью, селективностью. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.06, продолжительность определения составляет 35 мин.

**Ключевые слова:** фосфор, косвенное определение, атомно-абсорбционная спектрометрия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/577>

### ВВЕДЕНИЕ

Описано огромное количество методик определения фосфора в самых разнообразных объектах. И, тем не менее, разработка новых, более совершенных методик не утратила актуальность вследствие недостаточной чувствительности и селективности существующих методик, их трудоемкости [1–5].

Известны косвенные амплификационные спектрофотометрические методики определения фосфора в виде гетерополианиона 12-го ряда по атомам лиганда, использующие выгодный стехиометрический фактор [6–11]. Несмотря на потенциально возможную высокую чувствительность амплификационных методик с использованием гетерополикислот, на практике они не получили распространения. Косвенные методики являются многостадийными, включают сложные по выполнению операции разделения. Поэтому общая воспроизводимость таких косвенных методик значительно хуже, чем прямых. Избыток реагента, который нужно отделять от комплекса определяемого элемента, составляет от  $10^6:1$  и выше. Ясно, что выполнить точно такое разделение экстракцией очень сложно и эти сложности непропорционально сильно возрастают при увеличении избытка реагента. Трудоемкость методики увеличивается также в силу не-

обходимости дополнительного контроля и очистки реагентов.

Существенно более перспективным является использование косвенных методов в атомно-спектроскопических методиках определения фосфора. В этом случае амплификация, во-первых, происходит за счет использования эффекта умножения, но только в том случае, когда измеряют аналитический сигнал атомов молибдена гетерополианиона (ГПА). Более значительным является выигрыш в чувствительности за счет замены методики определения центрального иона на более чувствительную методику определения атома/атомов лиганда.

Следовательно, актуальной задачей при разработке косвенных методик определения фосфора становится подбор условий, в которых стало бы возможным использование наиболее подходящего по своим химико-аналитическим характеристикам атома лигандной сферы гетерополианиона.

В табл. 1 сопоставлена чувствительность атомно-спектроскопических методик определения фосфора и элементов, составляющих лигандную сферу. Величины пределов обнаружения приведены по [12, 13].

Из данных табл. 1 видно, что наибольший выигрыш в чувствительности достигается при исполь-

**Таблица 1.** Сопоставление чувствительности (инструментальный предел обнаружения  $PrO = 3\sigma$ , мкг/л) атомно-спектроскопических методик определения фосфора и элементов, способных занимать место в лигандной сфере ГПА (с учетом коэффициента умножения 12 в случае Mo и W)

[Table 1. Comparison of sensitivity (instrument detection limit  $LOD = 3\sigma$ ,  $\mu\text{g/l}$ ) of phosphorus determination using atomic spectroscopic methods and elements supplanting a place in the ligand sphere of HPA (taking into account the multiplication factor 12 for Mo and W)]

Метод атомной спектроскопии [Atomic spectroscopy method]	Предел обнаружения фосфора [Phosphorus limit of detection]	Элемент лигандной сферы ГПА, $PrO$ [The ligand sphere HPA element, LOD]	Относительный выигрыш в чувствительности [The relative gain in sensitivity]
Пламенный атомно-абсорбционный [Flame atomic absorption spectrometry]	75000	Mo 45	20000
		W 1500	600
		V 60	1250
		Bi 30 (0.03*)	2500 (2.5·10 <sup>6</sup> )
		Fe 5	15000
		Co 9	8300
		Zn 1,5	50000
		Cu 1	75000
		Ni 4	20000
Рентгено-флуоресцентный [X-ray fluorescence]	240 (30 мкг/г) [240 (30 $\mu\text{g/g}$ )]	Mo 100	60
		Bi 7 (0.7 мг/кг) [Bi 7 (0.7 mg/kg)]	35
Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой [Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy]	4	Mo 0.5	100
		Bi 1	4
		Zn 0.2	20
		Zn 0.2	7.5
Электротермический атомно-абсорбционный [Electrothermal atomic absorption spectroscopy]	130	Mo 0.03	40000
		Bi 0.05	2600
		Zn 0.02	6500
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [Inductively coupled plasma mass spectrometry]	0.1	Mo 0.001	1200
		Bi 0.0006	170
		Pb 0.00004**	2500

\* с использованием гидридной генерации [with hydride generation]

\*\* с использованием реакционной ячейки [with a reaction cell]

зовании элементов лигандной сферы гетерополианиона меди, марганца, железа, цинка (counter-ion) и пламенного атомно-абсорбционного метода измерения концентрации металла-индикатора.

Целью данной работы являлось исследование аналитических и метрологических характеристик косвенных атомно-абсорбционных методик определения фосфора с использованием новых аналитических форм и металлов-индикаторов меди и железа.

Металлсодержащие аналитические формы фосфора можно получить в результате:

1. образование тройных металлзамещённых ГПА фосфора общей формулы  $PZMo_{11}O_{40}^{n-}$  ( $Z = Ti(IV), Bi(III), Sb(III), Fe(III)$  и др.) и экстракционное отделение от избытка ионов замещенного металла.

2. образование и извлечение ионного ассоциата металлсодержащих катионов и фосфоромолибдате-аниона. Например, описан косвенный атомно-абсорбционный метод определения фосфора в природных водах с использованием флотации ионной пары [2-(5-хлор-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолят] кобальта(II) – молибдофосфат бутилацетатом [14].

Однако из данных табл. 1 следует, что выигрыш в чувствительности при использовании в качестве металла-индикатора кобальта значительно меньше, чем, например, при использовании меди или марганца. В то же время известно, что медь(II) образует устойчивые катионные комплексы со многими реагентами, в том числе с *o*-фенантролином (Phen). Описаны комплексы с соотношением металл: ли-

ганд 1:1, 1:2 и 1:3 ( $\lg\beta_3 = 5.35$  [15]), и этот катион может быть использован для образования ионной пары с молибдофосфат-анионом.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и выше.

Исходный стандартный раствор фосфора с концентрацией 1.000 мг/мл готовили из  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  по [16]. Рабочие растворы готовили разбавлением в мерной колбе соответствующей аликвоты исходного раствора дистиллированной водой в день использования.

Фенантролиновый комплекс меди(II) с соотношением медь : фенантролин = 1:3 ( $[\text{CuPhen}_3]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ ) готовили растворением в воде навески 0.0338 г *o*-фенантролина с добавлением 1 капли концентрированной серной кислоты с последующим растворением в этом растворе навески 0.0141 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Раствор переносили в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляли водой до метки.

При использовании в качестве аналитической формы ионного ассоциата фенантролинового комплекса меди(II) с молибдофосфат-анионом методика работы была следующая. В делительную воронку вместимостью 100 мл помещали 5.0 мл 0.005 М раствора молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , добавляли 1 каплю концентрированной серной кислоты, 0.1 мл рабочего раствора фосфора(V) с концентрацией 0.100 мг/мл. Далее вносили 10 мл раствора комплекса  $(\text{CuPhen}_3)^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ , создавали необходимую кислотность, выдерживали 15 минут для установления равновесия. Образующийся ионный ассоциат флотируется рядом органических растворителей, наилучшим из которых является изоамиловый спирт. Добавляли 10 мл флотореагента и встряхивали 2 минуты до установления равновесия между фазами.

Органический слой переносили в фарфоровую чашку, осторожно испаряли на электроплитке растворитель, озоляли концентрат. Сухой остаток растворяли в 1 мл концентрированной азотной кислоты. Охлажденные растворы количественно переносили в градуированные пробирки вместимостью 10 мл и определяли концентрацию меди пламенным атомно-абсорбционным методом.

При использовании в качестве аналитической формы тройного железозомещенного гетерополианиона фосфора методика работы была следующей: в делительную воронку вместимостью 100 мл вносили 1.0 мл рабочего раствора фосфора(V) с концентрацией 1.00 мг/л и 1.0 мл 0.02 М раствора мо-

либдата аммония. К полученному раствору добавляли 0.2 мл 1 М раствора уксусной кислоты для предотвращения гидролиза железа(III) и 4.5 мл стандартного раствора железа(III) с концентрацией 1 мг/мл, устанавливали необходимую кислотность, разбавляли дистиллированной водой до 50 мл, выдерживали 15 минут для установления равновесия. Измеряли равновесное значение pH с использованием иономер ИВ-160М (стеклянный и хлорсеребряный электроды). Кислотность регулировали в диапазоне значений  $\text{pH} = 1.6\text{--}3.4$ . Прибавляли 5 мл органического растворителя. В случае изопропанола, этилацетата и метилэтилкетона дополнительно для полноты разделения фаз прибавляли 12.0 г сульфата аммония (высаливателя). Проводили экстракцию в течении 2 минут, оставляли на 10 минут для полного расслоения фаз. Концентрацию железа определяли непосредственно в экстракте атомно-абсорбционным методом. Учитывали величину холостого опыта.

Измерение аналитического сигнала проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 на резонансных длинах волн 324.8 нм (медь) 248.3 нм (железо) с использованием стехиометрического пламени ацетилен-воздух.

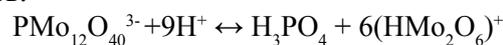
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве аналитической формы ионного ассоциата фенантролинового комплекса меди(II) с молибдофосфат-анионом исследованы оптимальные условия флотации ионного ассоциата: кислотность раствора, концентрация молибдата аммония и фенантролината меди(II).

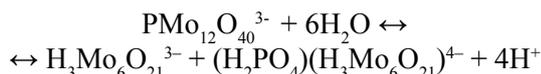
Установлено, что максимальная абсорбционность меди (и, следовательно, максимальная степень флотации ионного ассоциата) наблюдается в интервале  $\text{pH} 2.5\text{--}3.5$ , что обусловлено, вероятно, зависимостью состояния фосфоромолибдат-иона в растворе от pH.

Состояние фосфоромолибдата в водных растворах различных концентраций осложнено процессами полимеризации молибдата, который находится в равновесии с гетерополикомплексом, а в растворах больших концентраций, возможно, и полимеризацией гетерополикислоты [17–20].

Так, в сильнокислых растворах 12-молибдофосфат разлагается с образованием молибденилионов:



В разбавленных растворах фосфоромолибдат при небольшой кислотности в результате гидролиза образует 6-фосфоромолибдат:



Полярографическими исследованиями 0.1 М по Мо растворов фосфомолибдатов показано, что 12-фосфомолибдат образуется лишь при рН ниже 2, а в пределах  $2 < \text{pH} < 5$  существует 11-фосфомолибдат, который при  $\text{pH} > 6$  гидролизует в  $[(\text{PO}_4)_2(\text{MoO}_3)_5]^{6-}$ .

В то же время авторы [18] утверждают, что при  $\text{pH} = 3.0$  состав комплекса соответствует, по видимому, отношению Мо:Р = 12:1.

Такое же утверждение высказано авторами статьи [19]: при изменении кислотности от 3.4 до 1.0 и ниже образуется ряд фосфомолибденовых комплексов с различным соотношением [Мо]:[Р]. При  $\text{pH} = 3.0$  образуется только один гетерополикомплекс, в котором отношение Мо:Р = 12:1. Повышение кислотности приводит к образованию других комплексов с иным, большим, чем 12:1, отношением Мо:Р. Ниже рН 3 по мере роста кислотности раствора образуется смесь гетерополикислот с преобладанием комплекса, состав которого соответствует отношению Мо:Р = 16:1. Этому комплексу авторы приписывают формулу  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В дальнейшем для поддержания необходимой кислотности использовали формиатный буферный раствор с  $\text{pH} = 3.00$ .

Так как высокозарядный гетерополианион фосфора образуется в избытке молибдата аммония, то и флотационное отделение его ионного ассоциата с фенантролином меди(II) также тре-

бует его избытка. Было установлено, что максимальное значение аналитического сигнала меди наблюдается при 80-кратном избытке молибдата аммония.

Методом насыщения установлено соотношение меди к фосфору во флотируемом ассоциате, которое составляет 1:1. Это дает возможность готовить градуировочные растворы, не проводя известные количества фосфат-иона через описанную выше методику образования и флотации ионного ассоциата, а простым разбавлением стандартного раствора меди(II).

Для подтверждения состава гетерополианиона в ионном ассоциате был использован метод ИК-спектроскопии, который широко используется в химии гетерополикомплексов для установления типа или структурных особенностей ГПК. Органический концентрат выдерживали в вакуумном эксикаторе до полного удаления растворителя и регистрировали ИК-спектр на спектрометре Specord-75IR в таблетках КВг.

Наиболее характерным является участок спектра  $1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение частот характеристичных полос поглощения в ИК-спектре ионного ассоциата представлено в табл. 2.

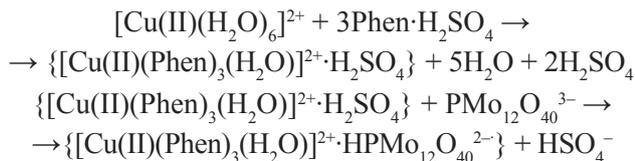
Таким образом, исходя из данных ИК-спектроскопии, можно предполагать, что в состав ионного ассоциата входит 12-молибдофосфат-анион.

На основании этих данных и с учетом состояния фосфомолибдат-иона в растворе можно предположить механизм протекающих процессов и состав флотируемого соединения:

**Таблица 2.** Отнесение частот характеристических полос поглощения в ИК-спектре ассоциата фенантролинат меди(II)-ГПА

**[Table 2.** Frequency assignment of the characteristic absorption bands in the IR spectrum of ion associate of copper(II) phenantrolinate-HPA]

Частота полосы поглощения в ИК-спектре ионного ассоциата [The absorption bands frequency in ion associate IR spectrum]	Частота характеристической полосы по [21] [The characteristic band frequency by [21]]	Отнесение полос [Assignments]
1060	1063	$\nu(\text{P-O})$ [21, 22, 23]
960	965 (955)	$\nu(\text{Mo=O})$ концевые [21, 23, 24] [ $\nu(\text{Mo=O})$ end] [21, 23, 24]]
856	880	$\nu(\text{Mo/O}\backslash\text{Mo})$ угловые [19, 24] [ $\nu(\text{Mo/O}\backslash\text{Mo})$ corner [19, 24]]
790	805 (780)	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ мостиковые $\nu(\text{Mo-O-Mo}) \nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_p)$ [22] [ $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ bridge $\nu(\text{Mo-O-Mo}) \nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_p)$ [22]]
595	612 (592)	$\nu(\text{O-P-O})$ [21, 22, 23]
510	505	$\nu(\text{O-P-O})$ [21]
455	464	



С целью исследования возможности применения новой аналитической формы в косвенном электротермическом атомно-абсорбционном методе были исследованы возможные влияния компонентов флотировемого ассоциата на аналитический сигнал меди при атомизации в графитовой печи. Измерения проводили при полной оптимизации условий атомизации, близких к условиям концепции температурно-стабилизированной печи с платформой. Показано, что  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , Phen, взятые в соотношениях, соответствующих соотношениям меди и мешающих компонентов в ионном ассоциате, практически не влияют на абсорбционность меди. Это позволяет сделать вывод о перспективности аналитической формы ионного ассоциата

$(\text{CuPhen}_3)^{2+} \cdot \text{ГПА}^{2-}$  при косвенном атомно-абсорбционном определении фосфора.

Существенным недостатком экстракционно-атомно-абсорбционных методик определения фосфора с использованием замещенных гетерополианионов структуры Кеггина является их низкая селективность. Определению фосфора мешают мышьяк, кремний, цирконий, ниобий, вольфрам, титан и др. С учетом этого было исследовано влияние сопутствующих компонентов на степень извлечения (флотации) ионного ассоциата  $[\text{CuPhen}_3]^{2+} \cdot \text{HP}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}$ . Влияние оценивали по изменению аналитического сигнала меди, измеряемого в пламени ацетилен-воздух, после кислотной минерализации флотата концентрированной азотной кислотой. Были исследованы вещества, обычно сопутствующие фосфору в природных объектах и способные образовывать гетерополианионы. Полученные данные обобщены в табл. 3.

**Таблица 3.** Влияние посторонних веществ на результаты косвенного атомно-абсорбционного определения фосфора с использованием металла-индикатора меди и ионного ассоциата  $[\text{CuPhen}_3]^{2+} \cdot \text{ГПА}$  в качестве аналитической формы (концентрация фосфора 10 мкг)

**[Table 3.** The extraneous substances influence on the results of phosphorus indirect atomic absorption determination using copper as metal-indicator and ion associate of  $[\text{CuPhen}_3]^{2+} \cdot \text{HPA}$  as analytical form]

Добавка [Additive]	Количество, мкг [Amount, µg]	Относительная ошибка косвенного определения фосфора, % * [The relative error of phosphorus indirect determination, % *]
NaCl	500	-1
	5000	-2
KCl	5000	-1
NaSCN	500	-5
MgCl <sub>2</sub>	5000	-1
	500	+4
CaCl <sub>2</sub>	5000	-8
	500	-19
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5000	-20
	10	+14
Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	100	+20
	10	-34
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	100	-56
	500	0
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5000	+4
	5000	0
KNO <sub>3</sub>	5000	0
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	10	-54
CdSO <sub>4</sub>	5000	-6
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	10	-3
	100	+2

\* Относительную ошибку косвенного определения фосфора оценивали по формуле  $(m - m_0)/m_0 \cdot 100\%$ , где  $m$  – найденная масса фосфора в растворе с добавкой,  $m_0$  – найденная масса фосфора в растворе без добавки.

\*[The relative error of indirect phosphorus determination was calculated according to formula  $(m - m_0)/m_0 \cdot 100\%$ , where  $m$  – phosphorus mass found in the presence of the additives in solution,  $m_0$  – phosphorus mass found without the additives in solution]

Установлено, что определению фосфора мешают 500-кратный избыток  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Новая аналитическая форма обеспечивает большую селективность определения фосфора. Например, в экстракционно-фотометрической методике (фосфоромолибденовую кислоту отделяют от избытка молибдата смесью 80 % хлороформа и 20 % н-бутанола) определению мешают  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др. [25].

При исследовании аналитической формы на основе тройного металлзамещенного ГПА фосфора с металлом-индикатором железа(III) для отделения аналитической формы использовали экстракцию. В качестве экстрагентов были исследованы растворители различной природы – спирты, эфиры, кетоны. Результаты представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что сложные эфиры не извлекают тройной железозамещенный комплекс, степень извлечения спиртами возрастает при увеличении числа атомов углерода в спирте, однако наилучшими экстрагентами являются бутан-2-он и циклогексанон.

С целью выбора наилучшего экстрагента было проведено исследование влияния органического растворителя на чувствительность атомно-абсорбционного определения железа. Исследовали изменение величины аналитического сигнала железа  $\Delta A = A_0/A_v$ , где  $A_0$  – абсорбционность железа в

органическом растворителе,  $A_v$  – абсорбционность в водном растворе.

Аналитический сигнал железа по сравнению с водным раствором в бутан-2-оне увеличивается в 1.4 раза, а в циклогексаноне уменьшается в 1.3 раза. Большая эффективность бутан-2-она, вероятно, обусловлена его физическими характеристиками. Вязкость бутан-2-она в 2 раза ниже, чем у воды и в 6 раз ниже, чем у циклогексанона. Поверхностное натяжение у бутан-2-он в 3 раза ниже, чем у воды и в 1.4 раза ниже, чем у циклогексанона. Более низкая температура кипения бутан-2-она ( $79.6^\circ\text{C}$ ), вероятно, способствует формированию более мелкодисперсных частиц аэрозоля. Причина снижения сигнала железа в присутствии циклогексанона связана, вероятно, с увеличением вязкости раствора, что делает капли аэрозоля кинетически более инертными и влияет на эффективность и скорость распыления исследуемого раствора в пламя.

На основе проведенных исследований была разработана методика косвенного атомно-абсорбционного определения фосфора в природных водах.

К 50.0 мл пробы воды, отобранной по [16], прибавляют 1.0 мл 0.02 М раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 мл стандартного раствора  $\text{FeCl}_3$  с концентрацией 0.1 мг/мл в 2 М растворе  $\text{HCl}$  и 0.2 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . С помощью 1 М раствора  $\text{NaOH}$  устанавливают  $\text{pH} = 1.6-3.4$ . Через 15 минут добавляют 5.0 мл бутан-2-она и проводят экстракцию в течение 2 минут. К полученному экстракту для разделения фаз прибавляют 12.0 г высаливателя сульфата аммония. Фазы разделяют, и экстракт распыляют в пламя ацетилен-воздух. Градуировочные экстракты готовят, проводя через все стадии анализа, как описано выше, стандартные растворы фосфора(V) с концентрацией 0.005-0.10 мг/л. Полученные данные представлены в табл. 5.

Проверку правильности результатов проводили их сравнением с результатами определения по стандартной фотометрической методике по [16]. Стандартная методика отличается от предложенной меньшей чувствительностью, худшей воспроизводимостью, определению мешают: железо при концентрации, превышающей 10 мг/л, растворимые силикаты при содержании более 5 мг/л, нитриты (в пересчете на азот) 3.29 мг/л. При анализе природных вод с высокой цветностью (выше  $90^\circ$ ) окрашенные органические вещества мешают спектрофотометрическому определению фосфат-ионов и в виде желтого молибдофосфата и в виде восстановленной синей формы. Этих недостатков лишена предложенная методика.

**Таблица 4.** Степень экстракции тройного железозамещенного ГПА органическими растворителями

[Table 4. The extraction rate of triple iron-substituted HPA using organic solvents]

Органический растворитель [The organic solvent]	Степень экстракции R, % [Extraction rate R, %]
2-Пропанол [Propan-2-ol]	30
1-Бутанол [Butan-1-ol]	35
2-Бутанол [Butan-2-ol]	50
Циклогексанол [Cyclohexanol]	78
Этилацетат [Ethyl acetate]	0
Бутилацетат [Butyl acetate]	0
Циклогексанон [Cyclohexanone]	91
Бутан-2-он [Butan-2-one]	98

**Таблица 5.** Определение содержания фосфора в водах ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )

[Table 5. Phosphorus determination in water ( $n = 3$ ;  $P = 0.95$ )]

Объект исследования [Object of study]	Найдено, мг/л [Found, mg/l]			
	косвенным атомно-абсорбционным методом по металлу-индикатору железу [indirect atomic absorption method with iron as metal-indicator]		спектрофотометрическим методом по ИСО [16] [spectrophotometric method according to ISO [16]]	
	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
Питьевая вода [Drinking water]	0.14 ± 0.02	0.06	0.12 ± 0.03	0.1
Колодезная вода [Well water]	0.33 ± 0.04	0.05	0.36 ± 0.08	0.09

Результаты определений содержания фосфат-ионов в водах, полученные по предложенной и стандартной методикам удовлетворительно совпадают и имеют лучшую воспроизводимость.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически обоснованы и апробированы новые аналитические формы для косвенного атомно-абсорбционного определения фосфора: 11-молибдожелезофосфатный гетерополикомплекс и фенантролилатный комплекс меди(II) (3:1) с ГПА, которые обеспечивают снижение предела обнаружения, ускорение и упрощение методики. Изучены оптимальные условия образования и отделения (экстракционного и флотационного) предложенных комплексных соединений. Исследованы мешающие влияния и оптимальные условия атомно-абсорбционного определения элементов-маркеров – меди и железа. Разработана методика косвенного пламенного атомно-абсорбционного определения фосфора в воде, отличающаяся от ранее известных лучшими метрологическими характеристиками. Предел обнаружения 0.005 мг/л, относительное стандартное отклонение 0.06, время определения 35 мин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afkhami A., Norooz-Asl R. // *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 167, pp. 752–755. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.039
2. Al-Shwaiyat M.E.A., Vishnikin A.B., Chmilenko F.A. // *Вопросы химии и хим. технологии*, 2005, № 2, с. 9–13.
3. Ganesh S., Ahmed M. K., Velavendan P., et al. // *Water Science & Technology*, 2012, vol. 66, pp. 2653–2658. DOI: 10.2166/wst.2012.468
4. Uemura T., Ogusu T., Takeuchi M., et al. // *Analytical Sciences*, 2010, vol. 26, pp. 797–801. DOI: 10.2116/analsci.26.797

5. Liu R., Ishimatsu R., Yahiro M., et al. // *Talanta*, 2015, vol. 132, pp. 96–105. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.057
6. Hurford T. R., Boltz D. F. // *Analytical Chemistry*, 1968, vol. 40, № 2, pp. 379–382. DOI: 10.1021/ac60258a019
7. Jacubiec R., Boltz D. F. // *Analytical Chemistry*, 1968, vol. 40, № 2, pp. 446–449. DOI: 10.1021/ac60258a052
8. Lueck C. H., Boltz D. F. // *Analytical Chemistry*, 1958, vol. 30, № 2, pp. 183–185. DOI: 10.1021/ac60134a006
9. Simon S. J., Boltz D. F. // *Analytical Chemistry*, 1975, vol. 47, № 11, pp. 1758–1762. DOI: 10.1021/ac60361a010
10. Аль-Швейят М. И. А., Вишникин А. Б., Чмиленко Ф. А. // *Вопросы химии и хим. технологии*, 2004, № 2, с. 9–12.
11. Вишника Е. В., Вишникин А. Б., Чмиленко Ф. А. // *Вопросы химии и хим. технологии*, 2003, № 1, с. 14–18.
12. Lajunen L. H. J., Perämäki P. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. 2<sup>nd</sup> ed., RSC, 2004, 360 p. DOI: 10.1039/9781847551900-00078
13. Lobinski R., Marczenko Z. *Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids*. Amsterdam: Elsevier, 1996, vol. 30, 808 p.
14. Taga M., Kan M. // *Talanta*, 1989, vol. 36, № 9, pp. 955–956. DOI: 10.1016/0039-9140(89)80037-2
15. Бургер К. *Органические реагенты в неорганическом анализе*. М.: Мир, 1975, 272 с.
16. ISO 6878:2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method – Geneva: ISO, 2004, 28 p.
17. Шкаравский Ю. Ф. // *Украинский химический журнал*, 1965, т. 31, № 1, с. 94–100.
18. Дрогомирецкая О. А., Шкаравский Ю. Ф., Пилипенко А. Т. // *Журнал неорганической химии*, 1971, т. 16, с. 2736–2742.
19. Пилипенко А. Т., Шкаравский Ю. Ф., Дрогомирецкая О. А. // *Украинский химический журнал*, 1971, т. 37, № 6–8, с. 815–820.
20. Бабко А. К. *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (Оптический метод)*. Киев: ИАН УССР, 1955, 328 с.

21. Buckley R. I., Clark R. J. H. // *Coordination Chemistry Reviews*, 1985, vol. 65, pp. 167–218. DOI: 10.1016/0010-8545(85)85025-6

22. Wery A. S. J., Gutiérrez-Zorrilla J. M., Luque A., et al. // *Polyhedron*, 1997, vol. 16, № 15, pp. 2589-2597. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00008-9

23. Briand L. E., Valle G. M., Thomas H. J. // *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, № 2, pp. 299–304. DOI: 10.1039/B106769A

24. Himeno S., Maeda K., Osakai T., et al. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1993, vol. 66, № 1, pp. 109–113. DOI: 10.1246/bcsj.66.109

25. Федоров А. А., Черняховская Ф. В., Вернидуб А. С., и др. *Аналитическая химия фосфора*. М.: Наука, 1974, 220 с.

## MODIFICATION OF ANALYTICAL FORMS IN INDIRECT ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF PHOSPHORUS

© 2018 A. S. Alemasova, N. D. Shchepina, A. N. Chuprina, A. S. Sergeeva, A. V. Dobrydin

*Donetsk National University, 24 University str., 83001 Donetsk, Ukraine  
e-mail: alemasovaa@gmail.com*

Received 06.08.2018

**Abstract.** The new analytical forms for indirect atomic absorption determination of phosphorus – the 11-molybdoironphosphate heteropolycomplex and ion associate of copper(II) phenantroline-molybdophosphate – were theoretical substantiated and tested which provide the lower detection limit, acceleration and simplification of the technique. Optimal conditions of the formation and separation (extraction and flotation) of the proposed complex compounds were studied.

The indirect atomic absorption method of phosphorus determination point is to bind of phosphate ions to a stable complex compounds with a marker element and then to determine marker element concentration using atomic absorption method determination and to calculate the analyte concentration using the concentration of the marker element.

Optimal conditions for ion associate flotation were established for the analytical form of the ion associate of copper(II) phenanthroline complex with molybdophosphate anion: the solution acidity is in pH range from 2.5 to 3.5, the concentration ratio of ammonium molybdate and copper phenantroline(II) is 80:1. It has been found that the proposed analytical form provides better selectivity while phosphorus determination. The 500-fold excess of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  does not influence.

As for analytical form based on the triple metal-substituted phosphorus heteropolyanion using iron(III) as metal-indicator the extraction separation was used. The extractants and solvents of various types (alcohols, esters, ketones) were investigated. It was found that the best extractants are butan-2-one and cyclohexanone. The most suitable solvent for direct flame atomic absorption iron determination in the extract is butan-2-one. The iron analytical signal in the butan-2-one medium is 1.4 times more in comparison with the aqueous solution increases while it is 1.3 times less in cyclohexanone.

The indirect flame atomic absorption phosphorus determination technique in water was developed, which differs from the known before by improved reproducibility, speed, selectivity. The detection limit is 0.005 mg/l, the relative standard deviation does not exceed 0.06, the analysis duration is 35 minutes.

**Keywords:** phosphorus, indirect determination, atomic absorption spectrometry/

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/577>

### REFERENCES

1. Afkhami A., Norooz-Asl R. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 167, pp. 752–755. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.039

2. Al-Shwaiyat M. E. A., Vishnikin A. B., Chmilenko F. A. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Issues

of Chemistry and Chemical Technology], 2005, no. 2, pp. 9–13. (in Russ.)

3. Ganesh S., Khan Fahmida, Ahmed M. K., Velavendan P., Pandey N. K., Kamachi Mudali U. *Water Science & Technology*, 2012, vol. 66, pp. 2653–2658. DOI: 10.2166/wst.2012.468

4. Uemura T., Ogusu T., Takeuchi M., Tanaka H. *Analytical Sciences*, 2010, vol. 26, pp. 797–801. DOI: 10.2116/analsci.26.797
5. Liu R., Ishimatsu R., Yahiro M., Adachi C., Nakano K., Imato T. *Talanta*, 2015, vol. 132, pp. 96–105. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.057
6. Hurford T. R., Boltz D. F. *Analytical Chemistry*, 1968, vol. 40, no. 2, pp. 379–382. DOI: 10.1021/ac60258a019
7. Jacubiec R., Boltz D. F. *Analytical Chemistry*, 1968, vol. 40, no. 2, pp. 446–449. DOI: 10.1021/ac60258a052
8. Lueck C. H., Boltz D. F. *Analytical Chemistry*, 1958, vol. 30, no. 2, pp. 183–185. DOI: 10.1021/ac60134a006
9. Simon S. J., Boltz D. F. *Analytical Chemistry*, 1975, vol. 47, no. 11, pp. 1758–1762. DOI: 10.1021/ac60361a010
10. Al'-Shvejat M. I. A., Vishnikin A. B., Chmilenko F. A. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2004, no. 2, pp. 9–12. (in Russ.)
11. Vishnikina E. V., Vishnikin A. B., Chmilenko F. A. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2003, no. 1, pp. 14–18. (in Russ.)
12. Lajunen L. H. J., Perämäki P. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. 2<sup>nd</sup> ed., RSC, 2004, 360 p. DOI: 10.1039/9781847551900-00078
13. Lobinski R., Marczenko Z. *Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids*. Amsterdam: Elsevier, 1996, vol. 30, 808 p.
14. Taga M., Kan M. *Talanta*, 1989, vol. 36, no. 9, pp. 955–956. DOI: 10.1016/0039-9140(89)80037-2
15. Burger K. *Organicheskie reagenty v neorganicheskom analize*. [Organic Reagents in Inorganic Analysis]. Moscow, Mir Publ., 1975, 272 p. (in Russ.)
16. ISO 6878:2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method – Geneva: ISO, 2004, 28 p.
17. Shkaravskij Ju. F. *Ukrainskij himicheskij zhurnal* [Ukrainian Chemistry Journal], 1965, vol. 31, no. 1, pp. 94–100. (in Ukr.)
18. Drogomireckaja O. A., Shkaravskij Ju. F., Pilipenko A. T. *Zhurnal neorganicheskoi himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1971, vol. 16, pp. 2736–2742. (in Russ.)
19. Pilipenko A. T., Shkaravskij Ju. F., Dragomireckaja O. A. *Ukrainskij himicheskij zhurnal* [Ukrainian Chemistry Journal], 1971, vol. 37, no. 6–8, pp. 815–820. (in Ukr.)
20. Babko A. K. *Fiziko-himicheskij analiz kompleksnyh soedinenij v rastvorah (Opticheskij metod)*. [Physico-Chemical Analysis of Complex Compounds in Solutions (Optical Method)]. Kiev: IAN USSR Publ., 1955, 329 p. (in Russ.)
21. Buckley R. I., Clark R. J. H. *Coordination Chemistry Reviews*, 1985, vol. 65, pp. 167–218. DOI: 10.1016/0010-8545(85)85025-6
22. Wery A. S. J., Gutiérrez-Zorrilla J. M., Luque A., Ugalde M., Román P. *Polyhedron*, 1997, vol. 16, no. 15, pp. 2589–2597. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00008-9
23. Briand L. E., Valle G. M., Thomas H. J. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, no. 2, pp. 299–304. DOI: 10.1039/B106769A
24. Himeno S., Maeda K., Osakai T., Saito A., Hori T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1993, vol. 66, no. 1, pp. 109–113. DOI: 10.1246/bcsj.66.109
25. Fedorov A. A., Chernjahovskaja F. V., Vernidub A. S., Ananevskaja M. P., Zamaraev V. P. *Analiticheskaja himija fosfora*. [Analytical Chemistry of Phosphorus]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 220 p. (in Russ.)

*Алемасова Антонина Сергеевна* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Донецкий национальный университет; тел.: +7(863) 308250, затем 0713217740, e-mail: alemasovaa@gmail.com

*Щепина Наталья Дмитриевна* – к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет; e-mail: shnatalina@mail.ru

*Чуприна Анастасия Николаевна* – магистр кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет; e-mail: 74doninu@gmail.ru

*Сергеева Анастасия Сергеевна* – магистр кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет; e-mail: anastasia-sergeeva1995@mail.ru

*Добрыдин Александр Владимирович* – с. н. с. кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет; e-mail: av\_dobrydin@mail.ru

*Antonina S. Alemasova* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Donetsk National University; tel.: +7(863) 308250, then 0713217740, e-mail: alemasovaa@gmail.com

*Natalia D. Shchepina* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Analytical Chemistry Department, Donetsk National University; e-mail: shnatalina@mail.ru

*Anastasia N. Chuprina* – master, Analytical Chemistry Department, Donetsk National University; e-mail: 74doninu@gmail.ru

*Anastasia S. Sergeeva* – master, Analytical Chemistry Department, Donetsk National University; e-mail: anastasia-sergeeva1995@mail.ru

*Aleksandr V. Dobrydin* – Senior Researcher, Analytical Chemistry Department, Donetsk National University; e-mail: av\_dobrydin@mail.ru

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

© 2018 Л. Б. Атлуханова<sup>1</sup>, Г. В. Козлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный медицинский университет, пл. Ленина, 1, 367000 Махачкала, Россия  
e-mail: bremovna77@mail.ru

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173,  
360004 Нальчик, Россия  
e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2018

**Аннотация.** Выполненные оценки показали, что для полимерных нанокomпозитов понятия плотноупакованных и высокомодульных межфазных областей эквивалентны. Это обстоятельство делает указанные области армирующей компонентой нанокomпозитов. Плотноупакованные области структуры полимерной матрицы не дают вклад в усиление указанного класса полимерных материалов. Данный постулат подтвержден расчетом степени усиления нанокomпозитов в рамках перколяционной модели в предположении, что их армирующим элементом является суммарная доля нанонаполнителя и межфазных областей.

**Ключевые слова:** нанокomпозит, углеродные нанотрубки, межфазные области, перколяция, тангенс потерь, степень усиления.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/573>

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хорошо известно [1, 2], что межфазные области в полимерных нанокomпозитах являются таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно нанонаполнитель. Кроме того, со структурной точки зрения межфазные области можно рассматривать как структурно отличающиеся от объемной полимерной матрицы и, как правило, более плотноупакованные [3, 4] или кристаллизующиеся [1]. Для оценки относительной доли межфазных областей  $\phi_{if}$  могут быть использованы несколько методик, рассматривающих их с указанных выше позиций. Так, перколяционная модель усиления нанокomпозитов применяет для этой цели следующее соотношение [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\phi_n + \phi_{if})^{1,7}, \quad (1)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокomпозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокomпозита),  $\phi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

Из соотношения (1) непосредственно следует, что перколяционная модель усиления рассматривает межфазные области как армирующий элемент структуры на равных условиях с нанонаполнителем. При трактовке указанных областей как плотноупакованных для оценки их толщины  $l_{if}$  можно использовать следующее уравнение [3]:

$$\operatorname{tg} \delta_n = \operatorname{tg} \delta_m \left[ 1 - \left( 1 + \frac{l_{if}}{r_{\text{CNT}}} \right)^2 \phi_n \right], \quad (2)$$

где  $\operatorname{tg} \delta_n$  и  $\operatorname{tg} \delta_m$  – тангенс угла механических потерь нанокomпозита и матричного полимера соответственно,  $r_{\text{CNT}}$  – радиус углеродной нанотрубки.

Целью настоящей работы является проверка идентичности обоих рассматриваемых методов оценки характеристик межфазных областей и выяснение их влияния на свойства нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15–20 нм, внутренний

диаметр 5–10 нм и длину 0.5–20 мкм. Эти МУНТ были функционализированы нонборненом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель. Содержание МУНТ составляло 0.05–0.40 масс. %. В качестве полимерной матрицы применялся полидициклопентандиен (ПДЦПД) в эластомерном состоянии [3].

Для получения нанокомпозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(три-циклофентил) фосфином рутения) до получения однородного раствора и сшивалась в течение 2 часов при 343 К и 1.5 часа при 443 К [3].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 450 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [3].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Гц в интервале температур 303–583 К при скорости нагрева 3 К/мин. Образцы имели размеры 35×5×1 мм [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки необходимого для расчета согласно уравнениям (1) и (2) параметра  $\varphi_n$  использована следующая формула [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где  $W_n$  – массовое содержание углеродных нанотрубок,  $\rho_n$  – их плотность, определяемая следующим образом [5]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{CNT}} - d_{\text{CNT}})^{1/3} \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

где  $D_{\text{CNT}}$  и  $d_{\text{CNT}}$  – наружный и внутренний диаметр углеродной нанотрубки соответственно.

Уравнение (2) предполагает определение параметра  $l_{if}$  а для оценки объемного содержания межфазных областей  $\varphi_{if}$  (в дальнейшем обозначаемого как  $\varphi_{if2}$ ) авторы [1] предложили следующую формулу:

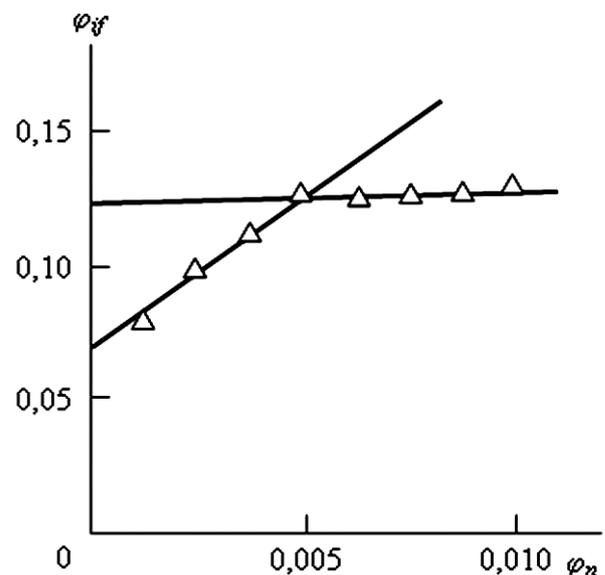
$$\varphi_{if2} = \left( \frac{l_{if}^2 + 2r_{\text{CNT}}l_{if}}{r_{\text{CNT}}^2} \right) \varphi_n + \varphi_0, \quad (5)$$

где  $\varphi_0$  – относительное содержание упорядоченных или кристаллизующихся областей структуры на-

нокомпозита, не связанных с углеродными нанотрубками.

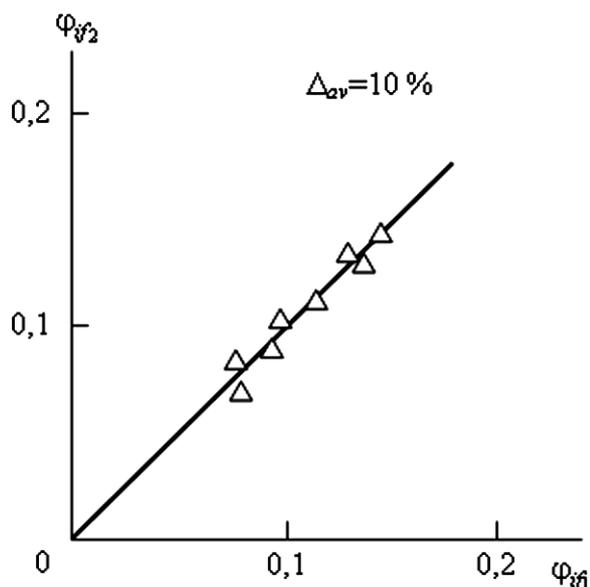
Для определения параметра  $\varphi_0$  сначала было определено относительное содержание межфазных областей  $\varphi_{if}$  согласно перколяционной модели (уравнение (1)), которое в дальнейшем обозначается как  $\varphi_{if1}$ , а затем построена зависимость  $\varphi_{if1}(\varphi_n)$ , показанная на рис. 1. Как следует из графика этого рисунка, величина  $\varphi_0 = 0.070$  для малых  $\varphi_n$ , а затем увеличивается до 0.124 при  $\varphi_n = 0.010$ .

На рис. 2 приведено сравнение относительных долей межфазных областей  $\varphi_{if1}$  и  $\varphi_{if2}$ , рассчитанных согласно уравнениям (1) и (5) соответственно. Как следует из приведенных на этом рисунке данных, получено хорошее соответствие результатов, оцененных согласно двум описанным выше методикам (среднее расхождение  $\varphi_{if1}$  и  $\varphi_{if2}$  не превышает 10 %). Это обстоятельство указывает на эквивалентность понятий плотноупакованные (кристаллизующиеся) и высокомолекулярные межфазные области, которые являются армирующим элементом структуры нанокомпозита наряду с нанонаполнителем. Для проверки этого постулата был рассчитан модуль упругости нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ  $E_n$  согласно уравнению (1) при  $E_m = 16.3$  МПа [3], где величина  $\varphi_{if}$  ( $\varphi_{if2}$ ) была оценена согласно урав-



**Рис. 1.** Зависимость относительного содержания межфазных областей  $\varphi_{if1}$  (уравнение (1)) от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ

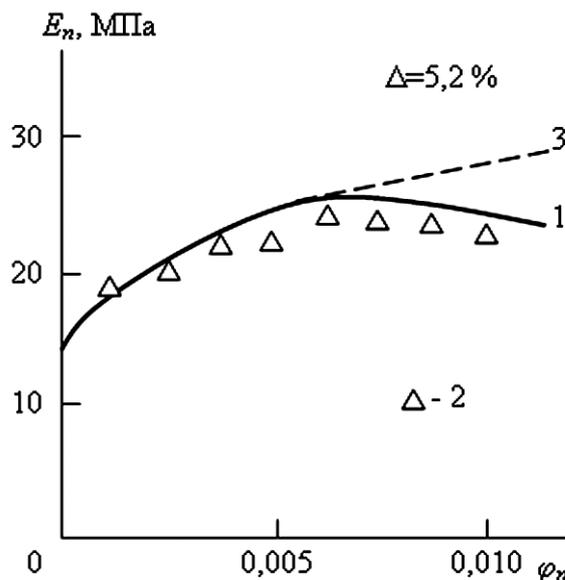
[Fig. 1. The dependence of the relative fraction of interfacial regions  $\varphi_{if1}$  (the equation (1)) on volume contents of nanofiller  $\varphi_n$  for nanocomposites PDCPD/MWNT]



**Рис. 2.** Сравнение рассчитанного согласно уравнениям (1)  $\varphi_{if1}$  и (5)  $\varphi_{if2}$  относительного содержания межфазных областей для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ [Fig. 2. The comparison of calculated according to the equations (1)  $\varphi_{if1}$  and (5)  $\varphi_{if2}$  relative contents of interfacial regions for nanocomposites PDCPD/MWNT]

нению (5). Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет  $\sim 5\%$ ), что подтверждает сделанный выше вывод относительно эквивалентности определения межфазных областей в рассматриваемых нанокompозитах.

И в заключение рассмотрим два методологических аспекта. Увеличение параметра  $\varphi_0$  по мере повышения  $\varphi_n$  (рис. 1) приводит к снижению  $\varphi_{if2}$ , т. е. уменьшению содержания армирующей компоненты, что служит причиной снижения модуля упругости нанокompозитов  $E_n$ . На рис. 3 штриховой линией показана гипотетическая зависимость  $E_n(\varphi_n)$ , полученная при условии  $\varphi_0 = \text{const} = 0.070$ . Как можно видеть, выполнение указанного условия привело бы к повышению модуля упругости нанокompозита ПДЦПД/МУНТ с  $\varphi_n = 0.010$  примерно на 20%. Таким образом, увеличение относительной доли упорядоченных или кристаллизующихся областей, не связанных с покрытием углеродных нанотрубок, снижает модуль упругости нанокompозитов. Их полное отсутствие могло бы привести к увеличению  $E_n$  более чем на 60% – 35.3 МПа вместо полученной эксперименталь-



**Рис. 3.** Зависимости модуля упругости  $E_n$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$ , полученная экспериментально (1) и рассчитанные согласно уравнению (1) при  $\varphi_{if} = \varphi_{if2}$  (2) и  $\varphi_{if} = \varphi_{if1}$  при  $\varphi_0 = \text{const} = 0.070$  (3) для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ

[Fig. 3. The dependence of modulus of elasticity  $E_n$  on volume contents of nanofiller  $\varphi_n$ , obtained experimentally (1) and calculated according to the equation (1) at  $\varphi_{if} = \varphi_{if2}$  (2) and  $\varphi_{if} = \varphi_{if1}$  at  $\varphi_0 = \text{const} = 0.070$  (3) for nanocomposites PDCPD/MWNT]

но величины 22.4 МПа при содержании МУНТ 0.4 масс. % [3].

Второй из указанных выше аспектов касается оценки величины  $\varphi_n$ . Наиболее часто для этой цели используется уравнение (3), особенно для малых (порядка 1 масс. %) значений  $W_n$ , где в качестве  $\rho_n$  применяются величины порядка 2000 кг/м<sup>3</sup> [6]. Однако выполненные согласно изложенной выше методике оценки при использовании в уравнении (3) величины  $\rho_n \approx 2000$  кг/м<sup>3</sup> дали в конечном итоге значения  $E_n = 20.5-45.0$  МПа для рассматриваемых нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ, что существенно выше полученных экспериментально величин  $E_n = 18.8-22.4$  МПа [3]. Это означает, что часто используемая величина  $\rho_n$  порядка 2000 кг/м<sup>3</sup>, очень близкая к плотности графита 2200 кг/м<sup>3</sup> [7], явно завышена, что естественным образом приводит к заниженным значениям  $\varphi_n$ . Отметим, что только учет внутренних полостей углеродных нанотрубок определяет повышение  $\varphi_n$  в 1.5 раза [7].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что понятия плотноупа-

кованных (кристаллизующихся) и высокомолекулярных межфазных областей эквивалентны, что дает возможность трактовать указанные области как армирующий элемент структуры нанокompозита наряду с нанонаполнителем. Оценка относительной доли межфазных областей в рамках этих двух представлений показала их хорошее количественное соответствие. В то же время плотноупакованные области, не имеющие отношения к межфазным областям, не вносят вклад в усиление нанокompозитов. Методы оценки свойств нанокompозитов в значительной степени зависят от допущений, принимаемых при расчете объемного содержания нанонаполнителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. // *Polymer*, 2006, vol. 47, № 23. pp. 8556–8561.
2. Иржак Т. Ф., Иржак В. И. // *Высокомолекулярные соединения А*, 2017, т. 59, № 6, с. 485–522. DOI: 10.7868/S2308112017060049
3. Jeong W., Kessler M. R. // *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, № 22, pp. 7060–7068.
4. Козлов Г. В., Долбин И. В. // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2017, т. 60, № 6, с. 72–76.
5. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений*. М.: Наука, 2009, 278 с.
6. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R. A. // *Polymer*, 2005, vol. 46, № 12, pp. 4405–4420.
7. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E. B. // *Soft Mater.*, 2008, vol. 4, № 10, pp. 2071–2079.

## A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CONTENTS OF INTERFACIAL REGIONS AND THEIR INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES

© 2018 L. B. Atlukhanova<sup>1</sup>, G. V. Kozlov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dagestan State Medical University, 1 Lenina pl., 367000 Makhachkala, Russia  
e-mail: bremovna77@mail.ru

<sup>2</sup>Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, 173 Chernyshevski str., 360004 Nal'chik, Russia  
e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Received 28.05.2018

**Abstract.** Nowadays, the significance of interfacial regions in the formation of polymer nanocomposites properties is internationally recognized. Structurally, these regions can be considered from two points of view: as regions, whose packing density is higher than the corresponding characteristic for bulk polymer matrix, and as a reinforcing element of nanocomposite structure, whose elasticity modulus is considerably higher than the modulus of the indicated polymeric matrix. This paper presents the results of the comparison of relative fractions of interfacial regions, obtained within the framework of the two above mentioned approaches. To determine the indicated parameter, the angular tangent of mechanical loss is used in the the first approach whereas the second approach uses the reinforcement degree of nanocomposites polydicyclopentadiene/carbon nanotubes with an elastomeric polymeric matrix. Both methods of calculation of relative fraction of interfacial regions demonstrated good correspondence. This circumstance indicates the equivalence of notions of densely-packed (crystallizing) and high-modulus (reinforcing) interfacial regions. This postulate was confirmed by the calculation of the reinforcement degree of the considered nanocomposites within the framework of percolative model of reinforcement, where the reinforcing element of nanocomposites structure is the total relative fraction of nanofiller (carbon nanotubes) and interfacial regions. The reinforcement degree calculated by the indicated method shows good correspondence with the experimental results. In conclusion, let us consider two important methodological aspects. Firstly, the ordered (or crystallizing) regions of polymeric matrix, not included in interfacial regions, do not serve as a reinforcing element of the nanocomposite structure. This means that the determination of the relative fraction of interfacial regions within the framework of the percolative model of reinforcement does not take into consideration the level of local order of the bulk polymeric matrix. Secondly, precise

calculation of carbon nanotube density is required to estimate their volumetric content. Using traditional values of the parameter for this purpose leads to artificially lowered values of nanocomposites characteristics.

**Keywords:** nanocomposite, carbon nanotubes, interfacial regions, percolation loss tangent, reinforcement degree.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/573>

#### REFERENCES

1. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 23, pp. 8556–8561. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.014
2. Irzhak T. F., Irzhak V. I. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya A* [Polymer Science, Series A], 2017, vol. 59, no. 6, pp. 791–825. DOI: 10.1134/s0965545x17060049
3. Jeong W., Kessler M. R. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, no. 22, pp. 7060–7068. DOI: 10.1021/cm8020947.
4. Kozlov G. V., Dolbin I. V. *Izvestiya Vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika* [Russian Physics Journal], 2017, vol. 60, no. 6, pp. 1001–1006. DOI: 10.1007/s11182-017-1169-5
5. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozhenii* [Polymer Nanocomposites: a Variety of Structural Forms and Applications.]. Moscow, Nauka Publ., 2009, 278 p. (in Russ.)
6. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R. A. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 12, p. 4405–4420. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.025
7. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E. B. *Soft Mater.*, 2008, vol. 4, no. 10, p. 2071–2079. DOI: 10.1039/b805314f

---

*Атлуханова Луиза Бремовна* – к. п. н., доцент кафедры биофизики, информатики и медаппаратуры, Дагестанский государственный медицинский университет; тел.: +7 (963) 4020871, e-mail: bremovna77@mail.ru

*Козлов Георгий Владимирович* – с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; тел.: +7 (8662) 424144, e-mail: i\_dolbin@mail.ru

*Luiza B. Atlukhanova* – Cand. Sci. (Ped.), Associate Professor of the Department of Biophysics, Informatics and Medical Devices, Dagestan State Medical University; tel.: +7 (963) 4020871; e-mail: bremovna77@mail.ru

*Georgii V. Kozlov* – Management of Research and Innovation Activities, Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: +7 (8662) 424144, e-mail: i\_dolbin@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ

© 2018 Д. В. Быковский<sup>1</sup>, А. В. Самотин<sup>1</sup>, М. С. Лавлинская<sup>1</sup>,  
В. А. Кузнецов<sup>1</sup>, Л. А. Корыстина<sup>2</sup>, А. В. Сорокин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ОАО «Воронежсинтезкаучук», Ленинский пр., 2, 394014 Воронеж, Россия

e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2018

**Аннотация.** Изучено влияние добавок полисилоксандикарбоневой кислоты в рецептуры синтеза бутадиен-стирольных латексов. Определены коллоидно-химические свойства полученных латексов и физико-механические свойства их пленок. Установлено, что полученные латексы обладают рядом положительных свойств, таких как высокая агрегативная устойчивость, низкое пенообразование, а пленки на их основе имеют низкое водопоглощение и повышенную эластичность и прочность по сравнению с латексом, полученным по стандартной рецептуре.

**Ключевые слова:** полисилоксандикарбоневая кислота, бутадиен-стирольные латексы, латексные пленки.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/574>

### ВВЕДЕНИЕ

Водные полимерные дисперсии, полученные методом эмульсионной полимеризации, широко используются в различных областях промышленности. Они применяются в качестве связующего при производстве красок, клеев, аппретирования текстильных изделий, получения различных покрытий и др. [1–4].

Как известно, процесс получения латексов связан с использованием различных поверхностно активных веществ, которые выполняют двоякую роль: стабилизатора эмульсии мономеров в процессе синтеза и обеспечивают стабильность готового латекса при переработке и хранении.

Однако количество эмульгатора, присутствующего в латексе может играть и отрицательную роль, так как с увеличением его дозировки резко возрастает пенообразующая способность, снижается прочность пленок, уменьшается адгезия к различным подложкам [5].

Поэтому представляет интерес разработка методов синтеза латексов с пониженным содержанием эмульгатора. Одним из таких путей является модификация эмульсионных систем введением различных стабилизаторов, позволяющих снизить содержание эмульгатора в рецептуре синтеза.

Кроме того, следует отметить, что снижение содержания эмульгатора в латексе приведет к снижению экологической нагрузки на окружающую среду, так как в большинстве случаев ПАВ являются бионеразлагаемыми продуктами [6].

В связи с чем цель работы состояла в изучении влияния добавок полисилоксандикарбоневой кислоты (ПСДК) в рецептуры синтеза бутадиен-стирольных латексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс синтеза латексов проводили в трехгорлой круглодонной колбе. Процесс полимеризации проводили при постоянном перемешивании и температуре  $60 \pm 1$  °С. Предварительно готовили эмульсию мономеров (акриловая кислота, стирол и бутадиен) в водном растворе эмульгатора. В реактор, содержащий водный раствор инициатора персульфата калия (ПСК – 0.3 масс. ч.), подавали первую порцию мономерной эмульсии (10–15 % от общего объема), после чего реактор нагревали до заданной температуры. При температуре 60 °С в реактор подавали активатор метабисульфит натрия (МБС – 0.05 масс. ч.).

Отбирались пробы для определения конверсии. Подача эмульсии мономеров происходила со

скоростью 1.0 мл/мин. Реакцию проводили в атмосфере азота. Раз в полчаса в реактор добавляли порции активатора по 0.05 масс. ч.

На первом этапе работы полисилоксандикарбоновая кислота (ПСДК) вводился как дополнительный компонент рецептуры синтеза в количестве 0.5 до 1.5 масс. ч. при дозировке эмульгатора 3.0 масс. ч. в качестве эмульгатора использовали Disponil FES 32. Затем была произведена частичная замена эмульгатора на ПСДК, при этом дозировка эмульгатора снижалась с 3.0 до 2.0 масс. ч., количество ПСДК при этом увеличивалось от 0.5 до 1.0 масс. ч.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) латексов определяли методом отрыва кольца на тензиометре Дю-Нуи (ГОСТ 20216-74, стандарт ИСО 1409-74) и рассчитывали по формуле:

$$\sigma = K \cdot F,$$

где  $F$  – показание шкалы прибора в момент отрыва кольца от поверхности, мН/м;  $K$  – калибровочный коэффициент, определяемый измерением поверхностного натяжения дистиллированной воды.

Устойчивость латекса к механическим воздействиям определяли методом Марона–Улевича. Испытание состоит в том, что латекс (75 мл) подвергается действию силы сдвига, создаваемой погруженным в него металлическим ротором, находящимся в контакте с полиэтилен-терефталатной поверхностью. Измеряется количество коагулюма, образующееся в результате вращения ротора в течение определенного времени (5 мин) с фиксированными усилием (11.3 кг) и скоростью вращения (3000 об/мин). За меру устойчивости принимается количество образовавшегося коагулюма в % масс:

$$M = (W/S) \cdot 100,$$

где  $M$  – механическая устойчивость, %;  $W$  – масса полученного коагулюма, г;  $S$  – общая масса сухого остатка в латексе, г.

Гидродинамический диаметр латексных частиц,  $D_h$ , определяли с помощью анализатора размера частиц «Nanotracs 150» фирмы «Microtrac Inc.».

Способность латекса к пенообразованию изучали по следующей методике: в градуированную пробирку наливали 10 мл латекса, закрывали пробкой и встряхивали 10 раз. Затем измеряли объем полученной пены и оставляли пробирку в покое на 3 минуты. После этого повторно измеряли объем оставшейся пены.

Определение минимальной температуры пленкообразования проводили на термоградиентной

установке «Термоспектр». После установления заданных температур на термоградиентной панели при помощи аппликатора на поверхность полиэтилен-терефталатной пленки наносят тонкий слой испытуемой пробы. Пробу выдерживают до полного высыхания. Проводят отсчет расстояния ( $L$ ) в сантиметрах от начала измерительной шкалы на холодной части панели до границы между дискретной и непрерывной пленкой. Производят запись показаний цифровых индикаторов, расположенных на передней панели ( $T_1, T_2, T_3$ ).

Расчет МТП производят по формулам: при  $L > 10$ :

$$\text{МТП} = T_2 + ((T_3 - T_2)/10) \cdot (L - 10),$$

при  $L \leq 10$ :

$$\text{МТП} = T_1 + ((T_2 - T_1)/10) \cdot L,$$

где  $T_1, T_2, T_3$  – температура левой, центральной, правой части панели,  $L$  – расстояние от начала шкалы до границы между дискретной и непрерывной пленкой.

Для приготовления пленки латекс, предварительно профильтрованный, доводят до  $40 \pm 1$ -ной концентрации путем разбавления его водой. Отбирают 20 мл латекса и наливают на целлофан, предварительно смоченный водой и закрепленный на металлическом кольце. Диаметр кольца составляет 20 см. Латекс равномерным покачиванием распределяют на поверхности целлофана и оставляют для высушивания в сушильном шкафу при температуре  $50 \pm 5$  °С до тех пор, пока пленка не станет полностью прозрачной. Сухую пленку надрезают по периметру, смачивают водой и отделяют от целлофана. Остатки влаги с пленки удаляют фильтровальной бумагой. Пленку припудривают тальком для предотвращения слипания и выдерживают при комнатной температуре не менее часа.

Испытание физико-механических свойств заключается в растяжении образца пленки до разрыва и измерении нагрузки, вызывающей разрыв, удлинения, при котором происходит разрыв, и удлинения, остающегося после разрыва (ГОСТ 13522-78). Для определения этих показателей пользуются разрывной машиной «Tensometer 2020» производства фирмы «Alpha Technologies».

Набухание пленок в воде изучали по следующей методике: образцы латексов помещались на чашку Петри (в объеме 7 мл) и равномерно распределялись по её поверхности. Чашку с латексом помещали в сушильный шкаф до полного высушивания при температуре 45 °С. Высушенную

пленку отделяли от поверхности чашки и вырезали из неё образцы 10×10 мм. Полученные квадратики взвешивали и помещали их в бюксы с водой. Набухшие пленки извлекали из воды, промокали фильтровальной бумагой и взвешивали через определенные промежутки времени, фиксируя прирост воды на полимере.

Набухание пленки в % определяется по следующей формуле:

$$B = (m_1 - m) \cdot 100/m,$$

где  $B$  – процент водопоглощения пленки,  $m_1$  – масса образца пленки после набухания;  $m$  – масса образца пленки до набухания.

### ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы бутадиен-стирольных латексов с различным количеством введенной ПСДК были получены радикальной эмульсионной полимеризацией. Для всех синтезированных латексов были определены некоторые коллоидно-химические свойства, численные значения которых представлены в табл. 1.

Определение механической стабильности проводилось при pH 2.5±0.2, так как только в кислой среде обнаруживалась различие в значениях механической стабильности, при pH латексов 7.5±0.2 и выше все образцы имели высокую механическую устойчивость, и коагулом отсутствовал. Как видно из представленных данных, при увеличении содержания модификатора полисилоксандикарбоновой кислоты в рецептуре синтеза от 0.5 до 1.0 масс. ч. механическая стабильность образцов латекса меняется незначительно, однако при дальнейшем увеличении дозировки ПСДК механическая стабиль-

ность падает. При изменении рецептуры синтеза в сторону уменьшения количества эмульгатора до 2.5 масс. ч. с содержанием ПСДК 0.5 масс. ч. получены наилучшие результаты механической устойчивости латекса.

Пенообразующая способность латекса является одним из важнейших потребительских и промышленных качеств товарного продукта. В ходе исследования установлено, что пенообразующая способность резко уменьшается с увеличением концентрации вводимой ПСДК

Кроме того, следует отметить, что присутствие ПСДК в количестве 0.5–1.5 масс. ч. снижает минимальную температуру пленкообразования латекса, что, очевидно, связано с пластифицирующим действием модификатора на латексные глобулы. Данная характеристика очень важна для латексов, используемых в производстве лакокрасочных материалов, где для более эффективного пленкообразования используются специальные добавки веществ, понижающих температуру пленкообразования (коалесцентом).

Данные о размере частиц, полученные на приборе «Nanotrac 150», представлены в табл. 1. Установлено, что при содержании эмульгатора 3.0 масс. ч. и увеличении дозировки ПСДК от 0.5 до 1.0 происходит постепенное снижение размера частиц, однако дальнейшее увеличение дозировки ПСДК приводит к обратному эффекту, что, по-видимому, требует более детального изучения механизма взаимодействия эмульгатора и модификатора.

Данные о физико-механических свойствах пленок, полученных из образцов латексов, представлены в табл. 2.

**Таблица 1.** Коллоидно-химические свойства полученных образцов бутадиен-стирольных латексов, модифицированных ПСДК

[Table 1. Colloid-chemical properties of obtained SBLs modified with PSDA]

No.	ПСДК, м.ч./ <i>Disponil</i> м.ч. [PSDA, w.p./ <i>Disponil</i> w.p.]	С.О., % [D.R., %]	$\sigma$ , мН/м [ $\sigma$ , mN/ m]	Минимальная температура пленкообразования, °C [Min temperature of film formation, °C]	Механическая стабильность, % (при pH 2.5) [Mechanical stability, % (pH 2.5)]	Пенообразование, мл (после встряхивания/ через 3 мин) [Foam formation, ml (after shaking / after 3 min)]	$D_h$ , нм [Dh, nm]
1	0.0/3.0	50.2	46.5	20	3.06	5.5/5.0	181
2	0.5/3.0	50.4	47.0	15	2.54	1.5/1.5	163
3	1.0/3.0	50.0	54.3	12	4.34	2.0/2.0	149
4	1.5/3.0	51.0	55.0	8	7.50	2.0/1.0	196
5	0.5/2.5	52.2	62.0	15	1.50	2.0/1.0	207
6	1.0/2.0	45.1	58.2	12	Полная коагуляция [Full coagulation]	2.0/0.0	193

**Таблица 2.** Физико-механические свойства пленок полученных из образцов латексов с различным соотношением содержания ПСДК/*Disponil*[Table 2. Physical-mechanical properties of obtained film based on SBLs with different ratio of PSDA/*Disponil*]

No.	ПСДК, м.ч./ <i>Disponil</i> , м.ч. [PSDA, w.p./ <i>Disponil</i> , w.p.]	Напряжение при разрыве, мПа [Rupture stress, mPa]	Удлинение при разрыве, % [Breaking extension, %]
1	0.0/3.0	5.0	200
2	0.5/3.0	6.6	380
3	1.0/3.0	6.4	400
4	1.5/3.0	Пленка растрескалась [Film is decrepitated]	
5	0.5/2.5	11.0	196
6	1.0/2.0	–	–

Как видно из этих данных снижение содержания эмульгатора в присутствии 0.5 масс. ч. ПСДК приводит к увеличению прочности пленки и снижению ее эластичности, что можно объяснить оптимальным сочетанием соотношения дозировки эмульгатора и пластифицирующего действия ПСДК на полимерные глобулы, что привело к более полной коалесценции латексных глобул в процессе пленкообразования.

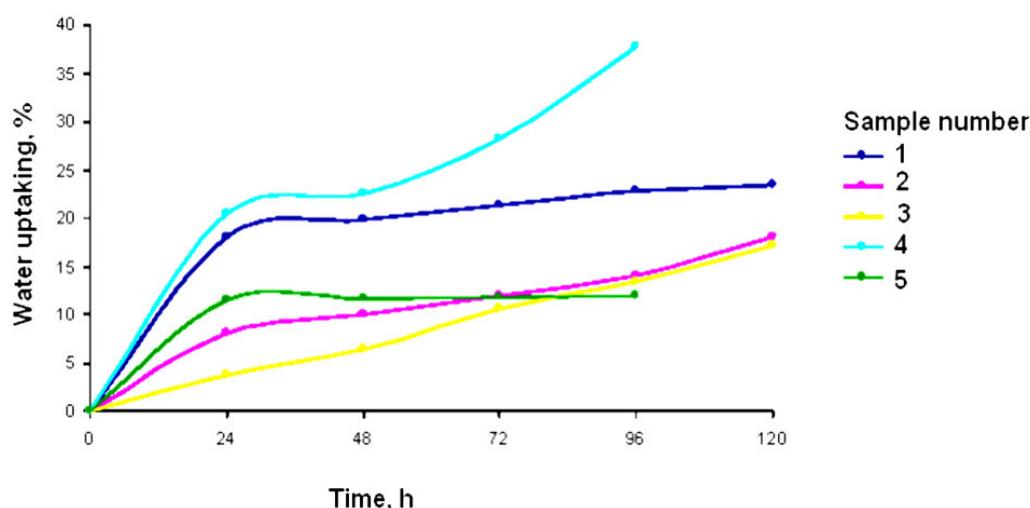
Данные по водопоглощению пленок, полученных из данных образцов латексов, представлены на рис. 1.

Как видно из этих данных введение ПСДК в дозировках 0.5 - 1.0 масс. ч. приводит к существенному снижению водопоглощения пленок. Однако при увеличении дозировки ПСДК до 1.5 масс. ч. приводит к получению дефектных пленок что, по-видимому, объясняет повышение водопоглощающей

способности образца за счет увеличения поверхности соприкосновения пленки с водой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано что введение ПСДК в рецептуру синтеза позволяет получить эффективные эмульгирующие системы для синтеза бутадиен-стирольного латекса, что выражается в снижении коагулообразования в процессе синтеза даже при снижении дозировки эмульгатора, узким распределением частиц по размерам, устойчивостью в процессе синтеза, низким пенообразованием, повышенной механической устойчивостью. Так же отмечается снижение минимальной температуры пленкообразования латекса, что повышает его технологичность при переработке. Пленки, полученные на основе модифицированных латексов, имеют низкое водопоглощение, повышенную эластичность и прочность.

**Рис. 1.** Водопоглощение пленок, полученных на основе образцов латексов с различным соотношением содержания ПСДК/*Disponil*[Fig. 1. Water uptaking properties of the films, based on the latexes with different ratio of PSDA/*Disponil*]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грицкова И. А., Прокопов Н. И., Царькова М. С. и др. *Новейшие достижения в области гетерофазной полимеризации: учебное пособие под ред. проф. С. А. Кедика*. М.: ЗАО ИФТ, 2018, 352 с.
2. Бахтина А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: 2018, 106 с.
3. Вережников В. Н., Гринфельд Е. А. *Синтез латексов: учебное пособие*. Воронеж: ВНИИСК, 2005, 47 с.
4. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. и др. *Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности*. М.: Химия, 1976, 243 с.
5. Грицкова И. А., Жаченков С. В., Царькова М. С. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2011, т. 53, № 11, с. 1994–2004.
6. Грицкова И. А., Шрагин Д. И., Левачев С. М. и др. // *Тонкие химические технологии*, 2016, т. 11, № 2, с. 5–16.

## THE INFLUENCE OF POLYSILOXANE DICARBOXYLIC ACID ON STYRENE BUTADIENE LATEX PROPERTIES

© 2018 D. V. Bykovskiy<sup>1</sup>, A. V. Samotin<sup>1</sup>, M. S. Lavlinskaya<sup>1</sup>, V. A. Kuznetsov<sup>1</sup>, L. A. Korystina<sup>2</sup>, A. V. Sorokin<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>JSC «Voronezhskintezkauchuk», 2 Leninsky pr., Voronezh, Russia

e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Received 24.08.2018

**Abstract.** The aim of this work is researching of influence of polysiloxane dicarboxylic acid (PSDA) on properties of styrene butadiene latex (SBL) and films based on it. PSDA is industry manufactured organic silicone water insoluble surfactant able to form stable oil-in-water emulsion in a presence of 0.1 weight parts. Synthesis of SBLs with different ratio of the emulsifiers *Disponil FES 32* and PSDA was carried out by free radical emulsion polymerization with potassium persulfate initiator. Solid contents of SBLs is slightly depended of the emulsifier content mixture. Surface tension of modified SBLs is negligible higher in comparison to classical SBL. It was found via dynamic light scattering that size of the latex particles is decreased in a presence of 3.0 weight parts of *Disponil FES 32* and 0.5-1.0 weight parts of PSDA, and growth of the latter content leads to particle size increasing. Mechanical stability evaluated as coagulum formation, and foam formation ability of SBLs also improved in a presence of 0.5-1.0 weight parts of PSDA. Latex films obtained from the modified by PSDA SBLs possess better mechanical properties. It should be noted that water sorption properties of modified latex films (Fig. 1) are dramatically declined for SBLs prepared with PSDA use due to high hydrophobicity of organic silicone compounds. To sum up, presence of 0.5-1.0 weight parts of PSDA in initial polymerization emulsion leads to improving of some properties of SBL and films based on it such as mechanical stability, foam formation ability of latexes and water sorption ability of modified SBL films.

**Keywords:** polysiloxane dicarboxylic acid, styrene-butadiene latex, latex films.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/574>

REFERENCES

1. Grickova I. A., Prokopov N. I., Tsarkova M. S., et al. *Noveishie dostizheniya v oblasti geterofaznoy polymerizatsii: uchebnoe posobie pod red. prof. Kedik S. A.* [The Newest Achievements in a Range of Emulsion Polymerization]. Moscow, ZAO IFT Publ., 2018, 352 p. (in Russ.)
2. Bakhtina A. V. Diss...cand. chem. sci., Moscow, 2018, 106 p. (in Russ.)
3. Verezhnikov V. N., Grinfeld E. A. *Sintez lateksov: uchebnoe posobie* [Synthesis of Latexes]. Voronezh, VNIISK Publ., 2005, 47 p. (in Russ.)
4. Eliseeva V. I., Ivanchev S. S., Kuchanov S. I., et al. *Emulsionnaya polymerizatsiya I ee primeneniye v promyshlennosti* [Emulsion Polymerization and its Application in Industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 243 p. (in Russ.)
5. Gritskova I. A., Zhachenkov S. V., Tsar'kova M. S., et al. *Polym. Sci. Ser. B*, 2011, vol. 53, no. 11–12, pp. 568–577. DOI: 10.1134/S15600904111110029
6. Gritskova I. A., Shragin D. I., Levachev S. M., et al. *Fine Chemical Technologies*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 5–16. (in Russ.)

*Быковский Дмитрий Владимирович* – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 8713126, e-mail: nasredinne@mail.ru

*Самотин Александр Викторович* – магистрант 1 года обучения кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет

*Лавлинская Мария Сергеевна* – к. х. н., м. н. с. базовой кафедры ЭФКО «Молекулярная биотехнология», Воронежский государственный университет; тел.: +7(950) 7585216; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

*Кузнецов Вячеслав Алексеевич* – д. х. н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(920) 4523733; e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

*Корыстина Людмила Андреевна* – к. х. н., в. н. с. ОАО «Воронежсинтезкаучук»

*Сорокин Андрей Викторович* – магистрант второго года обучения кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет

*Dmitriy V. Bykovskiy* – post-graduate student of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7(951) 8713126, e-mail: nasredinne@mail.ru

*Alexandr V. Samotin* – master student of the first year education of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University

*Maria S. Lavlinskaya* – Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher of Molecular Biotechnology Department, Voronezh State University; tel.: +7(950) 7585216; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

*Vyacheslav A. Kuznetsov* – Dr. Sci. (Chem.), Professor of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7(920) 4523733; e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

*Lyudmila A. Korystina* – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of JSC «Voronezhskintezkauchuk»

*Andrey V. Sorokin* – master student of the second year education of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University

## АСМ-АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ПРОФИЛИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ ПОСЛЕ КОНТАКТА С ФЕНИЛАЛАНИНОМ

© 2018 Е. А. Голева, В. И. Васильева, Е. О. Абрамова

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

Поступила в редакцию 01.08.2018

**Аннотация.** Методом атомно-силовой микроскопии исследована неоднородность поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны после химического кондиционирования и контакта с водными растворами фенилаланина. Определены микропрофили, гистограммы плотности распределения значений высот и стандартные амплитудные параметры шероховатости поверхности образцов мембраны МК-40<sub>пр</sub>. Установленные различия в структуре и возрастание однородности поверхности мембраны после контакта с аминокислотой связано с уменьшением количества и размеров макропор и крупных дефектов поверхности вследствие сорбции аминокислоты.

**Ключевые слова:** профилированная сульфокатионообменная мембрана, атомно-силовая микроскопия, фенилаланин.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/578>

### ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны обладают неоднородной и шероховатой поверхностью, что влияет на их эксплуатационные, физико-химические, транспортные и равновесные характеристики [1-5]. Существуют несколько способов изучения структуры поверхности полимерных мембран: атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), методы светорассеяния излучения в различных длинах волн и т. д. [6-11]. Атомно-силовая микроскопия позволяет выявлять особенности геометрии поверхности материалов с нанометровым разрешением без предварительной обработки и специальной пробоподготовки, что особенно важно при исследовании ионообменных мембран. Таким образом, мембраны не претерпевают структурных преобразований и изучаются в неизменном состоянии. Метод обладает высоким разрешением, точностью и воспроизводимостью. Последующая цифровая обработка АСМ-данных дает возможность глубокого анализа различных характеристик поверхности. Количественная оценка шероховатости поверхности ионообменных мембран имеет важное практическое значение, так как позволяет выявить влияние различных факто-

ров на процессы переноса ионов и молекул в мембранных процессах [12-16].

В работах [17, 18] показано, что после контакта с аминокислотами увеличивается шероховатость поверхности гомогенных мембран и, напротив, поверхность гетерогенных мембран становится более гладкой. АСМ-анализ поверхности анионообменных гетерогенной МА-41 и гомогенной АМТ мембран в аминокислотной форме выявил выпадение кристаллов тирозина при его поглощении ионообменным материалом из достаточно концентрированных растворов, что приводит к изменению транспортных и электрохимических характеристик этих мембран [19].

Цель данной работы – установление влияния алкилароматической аминокислоты фенилаланина на свойства поверхности (микрорельеф и шероховатость) гетерогенной профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** Объектом исследования являлась гетерогенная сульфокатионообменная мембрана МК-40 с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Гетерогенные ионообменные мембраны представляют собой

композиты ионообменных смол, полиэтилена низкого давления и армирующей ткани (капрон). Катионообменная мембрана МК-40, изготовленная на основе сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2×8, представляет собой композицию из полиэтилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола. Способ профилирования гетерогенных мембран в набухшем состоянии разработан в ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» (г. Краснодар) и защищен патентом (рис. 1) [20].

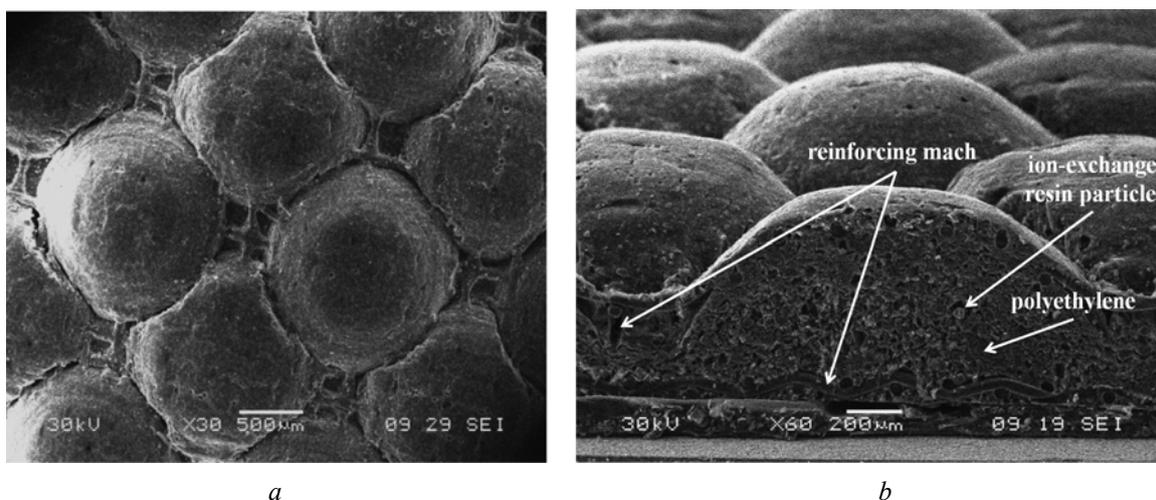
Образцы профилированных мембран изготавливались методом горячего прессования с получением заданного геометрического рельефа поверхности при температуре от 20 до 140 °С, давлении 10–13 МПа и времени выдержки под давлением от 10 с до 10 мин. Поверхность профилированной мембраны в сухом состоянии обычно представляет собой совокупность полусфер радиусом 0.5 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 1.5 мм в шахматном порядке [21]. Во впадинах между полусферами на поверхности мембраны находятся выходы армирующей сетки. После набухания в воде в мембране образуются отдельные фазы: активная ион-проводящая фаза, в которой локализованы ионогенные группы (фаза геля или ионита) и непроводящая фаза инертного связующего полиэтилена. Поровое пространство между этими фазами заполнено равновесным раствором, который образует третью фазу.

Сравнительный АСМ-анализ проводился на воздушно-сухих образцах мембран после химического кондиционирования и после контакта с фенилаланином в течение 80 часов. Химическое

кондиционирование мембран проводили по общепринятой методике [22] последовательной обработкой растворами кислот и щелочей и переводом в требуемую ионную форму – водородную. Модельный водный раствор фенилаланина концентрации 0.15 моль/дм<sup>3</sup> готовили из реактива классификации «ч.д.а.».

*Исследование мембран.* Изучение микрорельефа поверхности мембраны проводили методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилеверами типа NSG20 длиной  $90 \pm 5$  мкм, резонансной частотой 260–630 кГц и радиусом кривизны острия зонда не более 10 нм. Кантилевер был подобран с учетом мягкости структуры поверхности мембран. Эксперименты проводили на воздухе при температуре  $25 \pm 1$  °С. Чувствительность зонда и точность сканера атомно-силового микроскопа позволили получить изображения поверхности с латеральным разрешением до 10 нм и вертикальным до 1 нм.

Изучение поверхности ионообменной мембраны проводили в двух режимах: топографии и фазового контраста. В режиме топографии фиксировали рельеф поверхности. Режим фазового контраста позволяет распознать области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам [23, 24]. Если отдельные участки поверхности имеют различные свойства, то изображение будет иметь дополнительный контраст, зависящий от природы материала на отдельных участках. Он проявляется в изменении фазы колебаний зонда,



**Рис. 1.** Микрофотографии кондиционированного образца профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> в сухом состоянии

[Fig. 1. Micrographs of the conditioned sample of the profiled МК-40<sub>пр</sub> sulfocation-exchange membrane in the dry state]

в то время как амплитуда колебаний отражает топографию поверхности. Детектирование фазы колебаний одновременно с получением топографии поверхности при амплитудном детектировании положения зонда в обратной связи позволяет из сравнения амплитудного и фазового изображений получить информацию о фазовом составе образца (так называемый фазовый контраст).

Визуализация рельефа представлялась в виде двумерных и трёхмерных цифровых изображений поверхности [25]. На топографических картах (высота отображается цветом) проводили сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Анализ полученных АСМ-изображений осуществлялся с помощью программного обеспечения ACM Solver P47 Pro Nova RC1 и заключался в определении амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI B. 46.1:  $R_y$  – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля),  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость,  $R_q$  – средняя квадратичная шероховатость,  $R_z$  – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам [26].

Пробоподготовка заключалась в закреплении фрагмента мембраны на предметном столике с помощью двухстороннего углеродного скотча и обработке поверхности этиловым спиртом для удаления инородных частиц окружающей среды. АСМ-изображения снимали на выступах профиля поверхности мембраны.

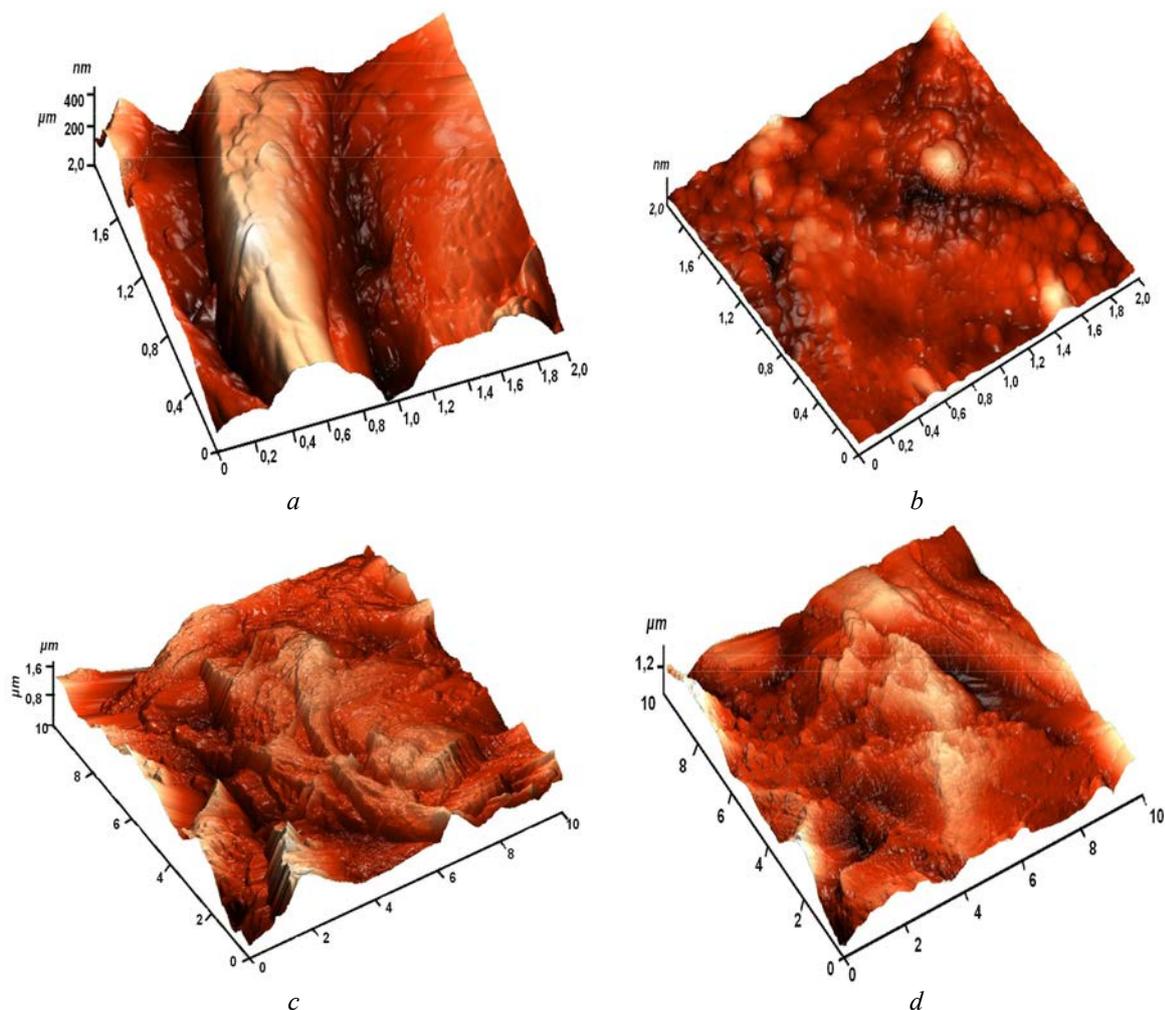
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты АСМ-сканирования в режиме топографии поверхности образцов мембран МК-40<sub>пр</sub> до и после контакта с фенилаланином концентрации 0.15 моль/дм<sup>3</sup> в течение 80 часов. На трехмерных изображениях поверхности мембран видно, что их поверхность не является плоской, на ней имеются неровности, распределенные хаотично. Многочисленные темные участки, т.е. самые низкие по высоте, интерпретируются как поры. Сравнительный анализ АСМ-изображений поверхности мембраны МК-40<sub>пр</sub> при различных размерах площади сканирования выявил изменения рельефа поверхности при изменении масштабов сканирования. При площади сканирования 10×10 мкм заметны более крупные фрагменты рельефа по сравнению с площадью сканирования 2×2 мкм.

Для мембраны после контакта с фенилаланином установлен более сглаженный рельеф поверхности по сравнению с кондиционированным образцом из-за сорбции аминокислоты вследствие электростатических взаимодействий биполярных ионов ароматической нейтральной аминокислоты с заряженными фиксированными группами сульфокатионообменника как на поверхности, так и на стенках в порах мембраны. Авторами работ [17] при оценке влияния сорбции основной аминокислоты лизина на состояние поверхности гетерогенной сульфокатионообменной мембраны МК-40 с гладкой поверхностью также установлено повышение однородности ее поверхности. По мнению авторов при сорбции аминокислот гетерогенной катионообменной мембраной происходит уменьшение количества и размеров как нанопор, так и крупных дефектов.

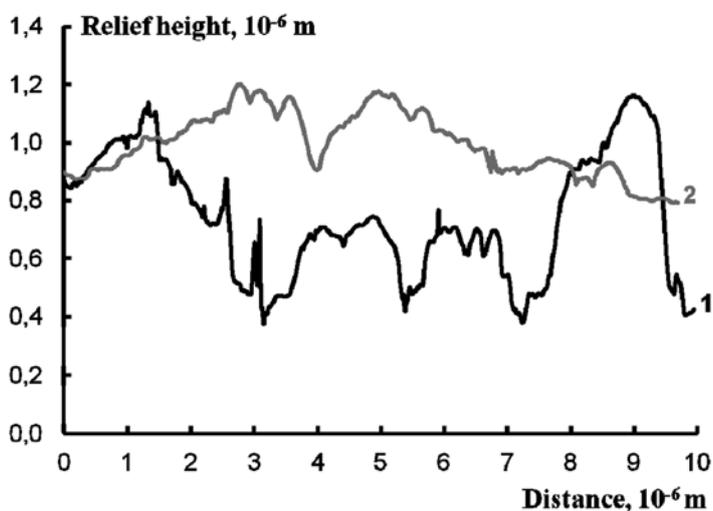
Анализ микропрофилей на выступах поверхности мембраны МК-40<sub>пр</sub> (рис. 3) подтверждает факт уменьшения шероховатости поверхности в аминокислотной форме, что связано с уменьшением размеров крупных пор, представляющих собой промежутки между частицами ионообменника и полиэтиленовой основой мембраны. В работах [27–29] при оценке гидратации мембраны МК-40 в формах основных аминокислот установлено, что взаимодействие аминокислот с мембраной вызывает снижение влагосодержания мембраны. Полученные нами методом гравиметрии результаты по влагосодержанию исследуемых образцов профилированной мембраны подтверждают факт уменьшения содержания воды в мембране после контакта с фенилаланином [9, 30]. К тому же, процесс не ограничивается ионным обменом, важную роль играют гидрофобные эффекты [30]. Адсорбционные слои, состоящие из ионов аминокислот, гидрофобизируют поверхность частиц ионообменника, повышая адгезию к неполярной полимерной матрице (полиэтилен). Подобный эффект наблюдался также при сорбции алкиламинов и четвертичных аммониевых оснований гетерогенными мембранами на основе ионообменников КУ-2\*8 [31]. Сорбция аминокислот способствует интенсивному структурообразованию в системе ионообменник – полимерный носитель [30, 32–34], что вызывает уменьшение размера крупных пор в местах контакта двух фаз.

Дополнительную информацию о состоянии исследуемой поверхности образцов мембран после химического кондиционирования и после контакта с фенилаланином дает анализ изображений, полученных в режиме фазового контраста (рис. 4). При-



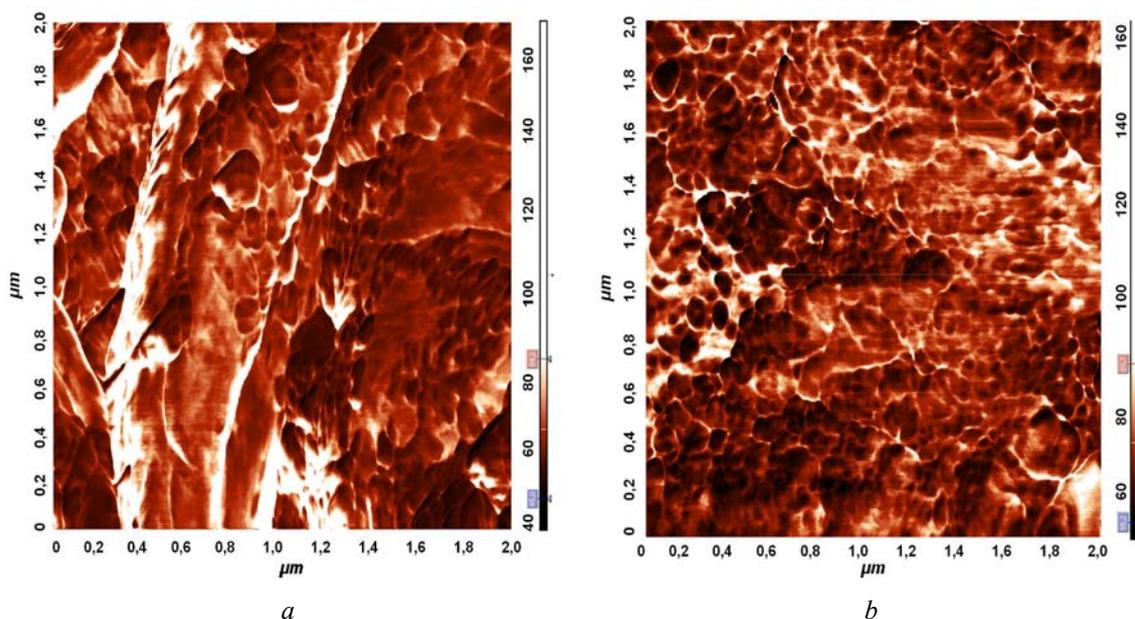
**Рис. 2.** Трехмерные АСМ-изображения на выступах поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (a, c) и после (b, d) контакта с фенилаланином концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течении 80 часов. Площадь сканирования 2×2 мкм (a, b) и 10×10 мкм (c, d)

[Fig. 2. Three-dimensional AFM images on the protrusions of the surface of the profiled МК-40<sub>пр</sub> sulfocation-exchange membrane before (a, c) and after (b, d) its contact with phenylalanine concentration  $C_0 = 0.15$  mol/L for 80 hours. The scanning area is 2×2 μm (a, b) and 10×10 μm (c, d)]



**Рис. 3.** Микропрофили на выступах поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (кривая 1) и после (кривая 2) контакта с фенилаланином концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течении 80 часов. Площадь сканирования 10×10 мкм

[Fig. 3. Microprofiles on the protrusions of the surface of МК-40<sub>пр</sub> sulfocation-exchange membrane before (curve 1) and after (curve 2) its contact with phenylalanine concentration  $C_0 = 0.15$  mol/L for 80 hours. The scanning area is 10×10 μm]



**Рис. 4.** Фазовые изображения на выступах поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (а) и после (б) контакта с фенилаланином концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течении 80 часов. Площадь сканирования  $2 \times 2$  мкм

**[Fig. 4.** Phase images on the protrusions of the surface of the profiled МК-40<sub>пр</sub> sulfocation-exchange membrane before (а) and after (б) its contact with phenylalanine concentration  $C_0 = 0.15$  mol/L for 80 hours. The scanning area is  $2 \times 2$  μm]

менение метода фазового контраста позволило визуализировать различные поверхностные изменения, которые не имеют топографического проявления и выявляются только на изображении детектирования фазы колебаний. Получение изображения смещения фазы колебаний кантилевера (рис. 4) параллельно с топографическим изображением поверхности (рис. 2а) позволяют получить дополнительную информацию об изменении различных свойств поверхности образца (в частности, связанных с изменением диссипации энергии колебаний кантилевера от одной точки поверхности к другой). Метод отображения фазы (фазовый контраст) позволил зарегистрировать неоднородность свойств исследуемой поверхности мембраны (химическая гетерогенность). При этом на изображениях поверхности гетерогенной мембраны границы раздела фаз совпадают с крупными поверхностными дефектами (разрывы, микротрещины), что видно при сравнении рис. 2а, 2б и рис. 4а, 4б соответственно.

На фазовых изображениях более светлые области соответствуют большим значениям диссипации энергии и большим значениям сдвига фазы колебания зонда в результате взаимодействия с исследуемой поверхностью, что характеризует ее свойства, в том числе гидрофобность [17, 35]. В работах [17, 28] показано, что важным фактором, определяющим контраст фазовых изображений, являются

различия в адгезии зонда из-за неоднородного распределения поверхностной воды на поверхности перфторированных сульфокатионообменных мембран. При переходе от водородной к аминокислотной форме значение сдвига фазы увеличилось в три-четыре раза, что указывает на изменение свойств поверхности. Это является подтверждением гидрофобизации поверхности, уменьшения влагосодержания, а также изменения распределения заряда на поверхности мембраны в форме аминокислоты.

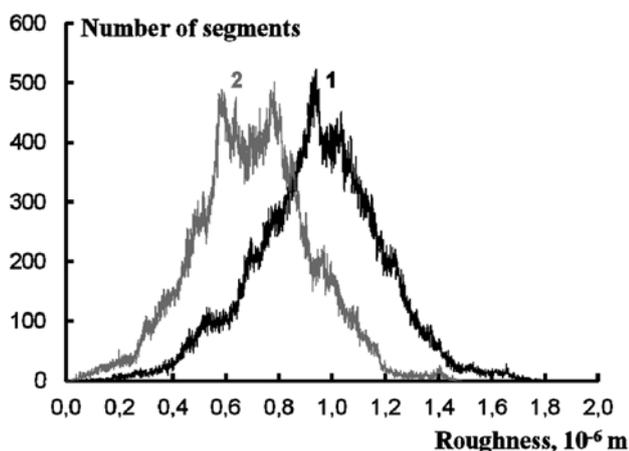
Количественно геометрическая неоднородность поверхностей исследуемых мембран была охарактеризована с помощью величин максимального перепада высот  $R_y$ , среднеарифметической шероховатости  $R_a$ , среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  и шероховатости поверхности  $R_z$  по десяти максимальным высотам и впадинам, приведенных в табл. 1. Поверхность кондиционированного образца мембраны МК-40<sub>пр</sub> является развитой хаотичной структурой с шероховатостью в микрометрическом масштабе: средний масштаб шероховатости выше, чем для мембраны после контакта с фенилаланином, и  $R_a$  соответствует 186.4 нм при шероховатости поверхности  $R_z = 953.1$ . Влияние фенилаланина приводит к снижению величин всех амплитудных параметров поверхности по сравнению с кондиционированной мембраной

**Таблица 1.** Параметры шероховатости поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> в воздушно-сухом состоянии. Площадь сканирования 10×10 мкм[Table 1. Surface roughness parameters of the profiled МК-40<sub>пр</sub> sulfocation-exchange membrane in the air-dry state. The scanning area is 10×10 μm]

Образец мембраны [Membrane sample]	$R_y$ , нм [ $R_y$ , nm]	$R_z$ , нм [ $R_z$ , nm]	$R_a$ , нм [ $R_a$ , nm]	$R_q$ , нм [ $R_q$ , nm]
Кондиционированный [Conditioned]	1901.7	953.1	186.4	239.5
После контакта с фенилаланином [After contact with phenylalanine]	1487.8	745.0	172.8	217.9

МК-40<sub>пр</sub>. После контакта с фенилаланином поверхность мембраны МК-40<sub>пр</sub> становится относительно однородной: шероховатость поверхности  $R_z$  соответствует 745.0 нм, а средний масштаб шероховатости  $R_a$  – 172.8 нм.

Гистограммы плотности распределения значений высот на поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub> приведены на рис. 5. Сопоставление гистограмм плотности распределения по высотам поверхности выявило, что для кондиционированного образца характерно более узкое распределение высот. Самая высокая плотность (500) соответствует среднему значению шероховатости  $1 \cdot 10^{-6}$  м. Для образца мембраны МК-40<sub>пр</sub> после контакта с фенилаланином гистограмма характеризуется размытым



**Рис. 5.** Гистограммы плотности распределения значений высот на выступах поверхности мембраны МК-40<sub>пр</sub> до (1) и после (2) контакта с фенилаланином концентрации  $C_0 = 0.15$  моль/дм<sup>3</sup> в течении 80 часов.

Площадь сканирования 10×10 мкм

[Fig. 5. Histograms of the density of the height value distribution on the protrusions of the surface of МК-40<sub>пр</sub> membrane before (1) and after (2) its contact with phenylalanine concentration  $C_0 = 0.15$  mol/L for 80 hours. The scanning area is 10×10 μm]

максимумом с уменьшением среднего значения шероховатости до  $6 \cdot 10^{-7}$ – $8 \cdot 10^{-7}$  м при значении максимальной плотности распределения (500).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии выявлен характер воздействия ароматической аминокислоты фенилаланина на свойства поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40<sub>пр</sub>. Установлено сглаживание микро рельефа поверхности мембраны после контакта с аминокислотой, связанное с уменьшением количества и размеров макропор и крупных дефектов поверхности мембраны вследствие сорбции фенилаланина. Анализ полученных микропрофилей поверхности мембраны позволил установить, что отдельные неоднородности рельефа кондиционированной мембраны МК-40<sub>пр</sub> в воздушно-сухом состоянии имели модуляции по высоте 0.19 мкм, а шероховатость поверхности характеризовалась размером 0.95 мкм. У образца мембраны после контакта с фенилаланином отмечено уменьшение размаха высот и степени шероховатости поверхности, средние величины которых составили  $14.9 \cdot 10^{-7}$  и  $7.5 \cdot 10^{-7}$  м соответственно. Полученные гистограммы плотности распределения высот на поверхности мембраны демонстрируют после контакта с аминокислотой смещение распределения в сторону меньших величин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01260).*

*АСМ-изображения поверхности мембраны были получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина Н. П., Кононенко Н. А. *Структурная организация ионообменных мембран*. Краснодар, Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1996, 49 с.

2. Певницкая М. В., Варенцов В. К., Урусов К. Х. // *Изв. СО АН СССР. Сер хим. наук*, 1969, вып. 6, № 4, с. 18–24.
3. Варенцов В. К., Певницкая М. В. // *Изв. СО АН СССР. Сер хим. наук*, 1973, вып. 2, № 4, с. 3–8.
4. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Систа Ф., Пурсели Ж., Ларше К. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 3, с. 325–345.
5. Сазанова Т. С., Воротынцев И. В., Куликов Б. В., Давлетбаева И. М., Зарипов И. И. // *Мембраны и мембранные технологии*, 2016, т. 6, № 2, с. 166–175.
6. Голева Е. А., Васильева В. И. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*, 2012, № 1, с. 33–38.
7. Tamime R., Wyart Y., Siozade L., Baudin I., Deumie C., Glucina K., Moulin P. // *Membranes*, 2011, vol. 1, pp. 91–97.
8. Volkovich Yu. M., Filippov A. N., Bagotsky V. S. *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*. London, Springer-Verlag, 2014, p. 300.
9. Васильева В. И., Голева Е. А. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 6, с. 45–50.
10. Васильева В. И., Крапина Н. А., Малыхин М. Д., Акберова Э. М., Жильцова А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 2, с. 51–561.
11. Яцев А. М., Акберова Э. М., Голева Е. А., Васильева В. И., Малыхин М. Д. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2017, т. 17, № 2, с. 313–322.
12. Письменская Н. Д. Дисс. ... д-ра хим. наук. Краснодар, 2004, 405 с.
13. Лопаткова Г. Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2006, 180 с.
14. Зайченко Н. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Гречкина М. В., Богатиков Е. В. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*, 2009, № 1, с. 7–16.
15. Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. // *Журн. физ. химии*, 2014, т. 88, № 7–8, с. 1114–1120.
16. Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, т. 8, № 2, с. 260–271.
17. Крисилова Е. В., Елисеева Т. В., Орос Г. Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, т. 47, № 1, с. 36–39.
18. Suwal S., Roblet C., Amiot J., Bazinet L. // *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 147, p. 227–236.
19. Харина А. Ю. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2017, 162 с.
20. Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. Патент РФ, № 2284851, 2006.
21. Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. // *Электрохимия*, 2005, т. 41, № 10, с. 1185–1192.
22. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Дворкина Г. А., Шельшедов Н. В. *Физико-химические свойства ионообменных материалов*. Краснодар, Кубанский государственный университет, 1999, 82 с.
23. Рыков С. А. *Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур*. Санкт-Петербург, Наука, 2001, 53 с.
24. Khulbe K. C., Feng C. Y., Matsuura T. *Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by Atomic Force Microscopy*. Berlin Heidelberg, Springer\_Verlag, 2008, 197 p.
25. *Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров* / под ред. И. В. Яминского. М.: Научный мир, 1997, 88 с.
26. *Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. ГОСТ 2789-73. Введ. 1973-04-23*. М.: Изд-во стандартов, 1973, 6 с.
27. Крисилова Е. В., Елисеева Т. В., Селеменов В. Ф. // *Журн. физ. химии*, 2009, т. 83, № 11, с. 2145–2147.
28. Крисилова Е. В., Елисеева Т. В., Селеменов В. Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2009, т. 9, вып. 5, с. 671–676.
29. Котова Д. Л., Селеменов В. Ф. *Термический анализ ионообменных материалов*. М.: Наука, 2002, 156 с.
30. Голева Е. А., Васильева В. И., Селеменов В. Ф., Кузнецов В. А., Останкова И. В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2016, т. 16, № 5, с. 640–652.
31. Ласкорин Б. Н., Семенова Е. И., Смирнова Н. М. *Сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов*. М.: Наука, 1968, 10 с.
32. Трунаева Е. С., Хохлова О. Н., Хохлов В. Ю. // *Журн. структур. химии*, 2015, т. 56, № 6, с. 1111–1115.
33. Васильева В. И., Голева Е. А., Селеменов В. Ф. // *Журн. физ. химии*, 2016, т. 90, № 10, с. 1548–1557.
34. Котова Д. Л., Крысанова Т. А., Рыжнова О. И. // *Журн. физ. химии*, 2003, т. 77, № 7, с. 1307–1309.
35. James P. J., Antognozzi M., Tamayo J., McMaster T. J., Newton J. M., Miles M. J. // *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 349–360.

## AFM-ANALYSIS OF THE SURFACE OF THE PROFILED SULFOCATION-EXCHANGE MEMBRANE AFTER ITS CONTACT WITH PHENYLALANINE

© 2018 E. A. Goleva, V. I. Vasil'eva, E. O. Abramova

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

Received 01.08.2018

**Abstract.** The AFM analysis of surface roughness of ion-exchange membranes is of great practical importance, since surface properties affect operational, physico-chemical, transport and equilibrium characteristics. The purpose of this work is to find out the influence of alkyaromatic amino acid phenylalanine on the surface properties (microrelief and roughness) of the heterogeneous profiled sulfocation-exchange membrane MK-40.

Heterogeneous sulfocation-exchange membrane MK-40<sub>pr</sub> with geometrically inhomogeneous (profiled) surface was employed as an object of investigations. Investigations of the surface micro-relief of the membrane were performed by atomic force microscopy (AFM) with the use of scanning probe microscope produced by NT-MDT Corporation (model Solver P47 Pro) (Russia, Zelenograd) performed in semi-contact mode applied to the air-dry samples.

The geometrical inhomogeneity of the surface of the profiled sulfocathion-exchange membrane MK-40<sub>pr</sub> after chemical conditioning and its contact with aqueous solutions of phenylalanine concentration 0.15 mol/L for 80 hours was studied by atomic-force microscopy. For membranes after contact with phenylalanine, an increase in the homogenous of the surface is found in comparison with the conditioned membrane sample. This is due to a decrease in the number and size of macropores and large defects on the surface of the membrane due to the sorption of the amino acid.

The analysis of the microprofile surfaces of the membrane MK-40<sub>pr</sub> confirms the fact of a decrease in the roughness of its surface in the amino acid form due to the decrease in the water content of the membrane. Absorption of the amino acid promotes the hydrophobization of the membrane surface due to the intensive structure formation in the ion-exchanger - polymer carrier system. Evidence of the hydrophobization of the surface and the decrease in the water content of the membrane in the form of an amino acid is information obtained in the phase contrast regime. Upon transition to the amino acid form, the value of the phase shift of the probe oscillations and the number of light regions characterizing the hydrophobicity of the membrane surface sharply increase.

The effect of phenylalanine on the properties of the surface is in the decrease of all the amplitude roughness parameters of the surface of the conditioned membrane MK-40<sub>pr</sub>. Image of the surface for the conditioned sample of sulfocation-exchange membrane MK-40<sub>pr</sub> appears as a developed chaotic structure with micrometer-scaled roughness: arithmetical mean roughness  $R_a$  fits with 186.4 nm at  $R_z=953.1$  nm. Surface of the MK-40<sub>pr</sub> membrane after its contact with phenylalanine has a more smoothed relief: surface roughness  $R_z$  fitted with 745.0 nm, while arithmetical mean scale of roughness  $R_a$  – 172.8 nm.

The correlation of the histograms the heights density distributions on the surface revealed that the narrower distribution of heights is typical for the conditioned membrane sample. As for the conditioned sample of MK-40<sub>pr</sub> membrane the maximum density corresponds to the mean value of the surface roughness equal to 1  $\mu\text{m}$ , while for the sample of membrane after its contact with phenylalanine histogram is characterized by a spread maximum and a decrease of the mean roughness value up to 0.6 – 0.8  $\mu\text{m}$ , as well.

**Keywords:** profiled sulfocation-exchange membrane, atomic force microscopy, phenylalanine.

DOI: DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/578>

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by RFBR grant (project No 18-08-01260).

AFM images of the membrane surface were obtained on the equipment of the Collective Use Center of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

## REFERENCES

1. Berezina N. P., Kononenko N. A. *Structural Organization of Ion-Exchange Membranes*. Krasnodar, Kuban. State University Publ., 1996, 49 p. (in Russ.)
2. Pevnickaya M. V., Varcov V. K., Urusov K. H. *Izv. SO AN SSSR. Ser. Him. Nauk*, 1969, iss. 6, no. 4, pp. 18–24. (in Russ.)
3. Varcov V. K., Pevnickaya M. V. *Izv. SO AN SSSR. Ser. Him. Nauk*, 1973, iss. 2, no. 4, pp. 3–8. (in Russ.)
4. Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Sistas Ph., Pourcelly G., Larshe K. *Rus. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, no. 3, pp. 325–345. DOI: 10.1134/S102319350703010X
5. Goleva E. A., Vasil'eva V. I. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2012, no. 1, pp. 33–38. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2012/01/2012-01-06.pdf> (in Russ.)
6. Sazanova T. S., Vorotyntsev I. V., Kulikov B. V., Davletbaeva I. M., Zaripov I. I. *Membrany i membrannye tekhnologii* [Petroleum Chemistry], 2016, vol. 6, no. 2, pp. 307–327. DOI: 10.1134/S2218117216020115 (in Russ.)
7. Tamime R., Wyart Y., Siozade L., Baudin I., Deumie C., Glucina K., Moulin P. *Membranes*, 2011, vol. 1, pp. 91–97. DOI: 10.3390/membranes1020091
8. Volfkovich Yu. M., Filippov A. N., Bagotsky V. S. *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*. London, Springer-Verlag, 2014, p. 300.
9. Vasil'eva V. I., Goleva E. A. *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 3, pp. 542–546. DOI: 10.1134/S1027451013030373
10. Vasil'eva V. I., Kranins N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V. *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 144–153. DOI: 10.1134/S1027451013010321
11. Yatsev A. M., Akberova E. M., Goleva E. A., Vasil'eva V. I., Malykhin M. D. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 313–322. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20170219.pdf> (in Russ.)
12. Pismenskaya N. D. Diss. doct. chem. nauk. Krasnodar, 2004, 405 p. (in Russ.)
13. Lopatkova G. Yu. Diss. cand. chem. nauk. Krasnodar, 2006, 180 p. (in Russ.)
14. Zajchenko N. A., Vasil'eva V. I., Grigor'chuk O. V., Grechkina M. V., Bogatikov E. V. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 1, pp. 7–16. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2009/01/2009-01-01.pdf> (in Russ.)
15. Vasil'eva V. I., Pismenskaya N. D., Akberova E. M., Nebavskaya K. A. *Rus. J. Phys. Chem. A.*, 2014, vol. 88, no. 8, pp. 1293–1299. DOI: 10.1134/S0036024414080317
16. Vasil'eva V. I., Bityuckaya L. A., Zajchenko N. A., Grechkina M. V., Botova T. S., Agapov B. L. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 260–271. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080210.pdf> (in Russ.)
17. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Oros G. Yu. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011, vol. 47, no. 1, pp. 39–42. DOI: 10.1134/S2070205111010072
18. Suwal S., Roblet C., Amiot J., Bazinet L. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 147, pp. 227–236. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.04.014
19. Kharina A. Yu. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh, 2017, 162 p. (in Russ.)
20. Zabolotskii V. I., Loza S. A., Sharafan M. V. Patent RF, no. 2284851, 2006. (in Russ.)
21. Zabolotskii V. I., Loza S. A., Sharafan M. V. *Rus. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1053–1060. DOI: 10.1007/s11175-005-0180-2
22. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dvorkina G. A., Shel'shedov N. V. *Physical-Chemical Properties of Ion-Exchange Materials*. Krasnodar, Kuban. Gos. Univ. Publ., 1999, 82 p. (in Russ.)
23. Rykov S. A. *Scanning Probe Microscopy of Semiconductor Materials and Nanostructures*. Saint-Petersburg, Nauka Publ., 2001, 53 p. (in Russ.)
24. Khulbe K. C., Feng C. Y., Matsuura T. *Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by Atomic Force Microscopy*. Berlin Heidelberg, Springer\_Verlag, 2008, 197 p.
25. *Scanning Probe Microscopy of Biopolymers* / Ed. I. V. Yaminsky. Moscow, Nauchnyj Mir Publ., 1997, 88 p. (in Russ.)
26. *Surface Roughness. Parameters and Characteristics. GOST 2789-73. Enter. 1973-04-23*. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1973, 6 p. (in Russ.)
27. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Selemenev V. F. *Rus. J. Phys. Chem. A.*, 2009, vol. 83, no. 11, pp. 1954–1956. DOI: 10.1134/S0036024409110235
28. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Selemenev V. F. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 671–676. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20090511.pdf> (in Russ.)
29. Kotova D. L., Selemenev V. F. *Thermal Analysis of Ion-Exchange Materials*. Moscow, Nauka Publ., 2002, 156 p. (in Russ.)
30. Goleva E. A., Vasil'eva V. I., Selemenev V. F., Kuznetsov V. A., Ostankova I. V. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 640–652. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20160509.pdf> (in Russ.)

31. Laskorin B. N., Semenova E. I., Smirnova N. M. *Synthesis and Properties of Ion-Exchange Materials*. Moscow, Nauka Publ., 1968, 10 p.
32. Trunaeva E. S., Khokhlova O. N., Khokhlov V. Yu. *J. Struc. Chem.*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 1058–1062. DOI: 10.1134/S0022476615060050
33. Vasil'eva V. I., Goleva E. A., Selemenev V. F. *Rus. J. Phys. Chem. A.*, 2016, vol. 90, no. 10, pp. 2035–2043. DOI: 10.1134/S0036024416100277
34. Kotova D. L., Krysanova T. A., Rozhnova O. I. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2003, vol. 77, no. 7, pp. 1175–1177. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13425703>
35. James P. J., Antognozzi M., Tamayo J., McMaster T. J., Newton J. M., Miles M. J. / *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 349–360. DOI: 10.1021/la000332h Available at: [https://www.physics.uoguelph.ca/psi/papers/AFM/James\\_Lang01.pdf](https://www.physics.uoguelph.ca/psi/papers/AFM/James_Lang01.pdf)

---

*Голева Елена Алексеевна* – к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: vorobjeva\_ea@mail.ru

*Васильева Вера Ивановна* – д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: viv155@mail.ru

*Абрамова Екатерина Олеговна* – студентка кафедры аналитической химии химического факультета, Воронежский государственный университет

*Elena A. Goleva* – Cand. Sci. (Chem.), Leading Engineer of the Analytical Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: vorobjeva\_ea@mail.ru

*Vera I. Vasil'eva* – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Analytical Chemistry Department, Voronezh State University; e-mail: viv155@mail.ru

*Ekaterina O. Abramova* – the student of the Analytical Chemistry Department, Voronezh State University

## ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2018 О. Н. Каныгина, М. М. Филяк, М. В. Овечкин, Л. Н. Гусловская

*Оренбургский государственный университет, пр-т Победы, 13, 460018 Оренбург, Россия  
e-mail: filyak@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.05.2018

**Аннотация.** Представлены результаты исследования изменений фазового состава и морфологии пористого анодного оксида алюминия при отжиге 500 °С в течение 40 минут. Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы исходных и отожженных пленок анодного оксида алюминия. Установлено, что температурное воздействие привело к образованию низкотемпературной модификации оксида алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем терморазложения «гидроксида-предшественника». Фазовые превращения подтверждены с помощью методов колориметрии и фрактального анализа.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия; щелочной электролит; рентгенофазовый анализ, колориметрия, фрактальный анализ.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/575>

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одним из важных направлений материаловедения является получение пространственно-упорядоченных наноструктур в качестве матриц для формирования материалов с субмикронной периодичностью. Наряду с литографическими развиваются новые методы, основанные на изучении процессов самоорганизации, наиболее ярко проявляющихся в ходе формирования пористых оксидов переходных металлов при анодировании. Так, в пленках оксида алюминия, получаемых электрохимическим окислением, формируется наноразмерная ячеисто-пористая структура [1, 2].

Благодаря уникальному сочетанию морфологии и физико-химических свойств пористый анодный оксид алюминия нашел широкое применение как почти идеальная наноструктурированная матрица для новых типов устройств микро- и наноэлектроники, в том числе и для устройств, работающих при повышенных температурах.

В этой связи представляется актуальной проблема исследования поведения пленок анодного оксида алюминия при нагревании. В работе [3] проанализирована термическая стабильность мембран из анодного оксида алюминия, эволюция их морфологии и кристаллической структуры при по-

вышении температуры до 1400 °С включительно и установлено, что структура пористого анодного оксида алюминия остается стабильной вплоть до 1000 °С. Исследование влияния анионов электролита на кристаллизацию оксидов алюминия в оксидных пленках с регулярно-пористой морфоструктурой проведено в работах [4, 5]. Было показано, что наличие некоторых посторонних анионов в составе анодного оксида может вызвать как повышение, так и понижение температуры кристаллизации пленки. Авторами работы [6] исследовано влияние анионов ванны оксидирования на поведение оксидов при нагреве. Установлено, что при удалении структурно связанных анионов происходит разрушение регулярной исходной пористой структуры пленок, сопровождающееся кристаллизацией вещества оксида.

Проблема изучения влияния термического воздействия на анодный оксид алюминия с целью изменения фазового состава и функциональных характеристик представляется весьма актуальной. Для тонких пленок (толщиной до 20 мкм) получение достоверных результатов методом рентгенофазового анализа вызывает определенные сложности и требует дополнительного анализа экспериментальных данных, полученных независимыми ме-

тодами. Фазовые превращения в оксидной пленке при термообработке должны сопровождаться изменением морфологии поверхности. Авторами анализ морфологии поверхности проведен путем обработки оптических изображений с помощью методов колориметрической градации и фрактальной параметризации. Комплекс методов позволил установить совместно происходящие под действием температуры фазовые изменения на микроуровне и изменения морфологии на макроуровне.

Спецификой пленок анодного оксида алюминия, полученного в щелочных электролитах, является их безанионный состав, отличный от фазового состава пленок из кислотных электролитов [7]. Следует ожидать, что и поведение пленок анодного оксида алюминия из щелочных электролитов при нагревании может иметь свои особенности.

В настоящей работе с помощью комплекса физико-математических методов, включающих колориметрический, рентгенофазовый и фрактальный анализы, исследованы фазовые и морфологические изменения, происходящие при термическом воздействии на пленки анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для анодирования изготавливали из алюминия листового с содержанием чистого алюминия не менее 99.6 %. Рабочие электроды готовили в виде пластин толщиной 2 мм и рабочей поверхностью 30 мм × 10 мм<sup>2</sup>. Перед анодированием проводилось механическое шлифование, полирование, обезжиривание, химическое полирование и отмывка образцов. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в электролите на основе гидроксида натрия NaOH с концентрацией 0.1 М в потенциостатическом режиме при напряжении 25 В в течение 90 минут. Вспомогательным электродом служила пластина из свинца. Толщина анодных пленок, определенная гравиметрическим методом, составила 13.0±0.1 мкм.

Отжиг анодированных образцов проводили в муфельной печи СНОЛ 8.2/1100, при температуре 500 °С, время воздействия 40 минут.

Качественный фазовый анализ образцов проводили на минидифрактометре МД10 в монохроматизированном излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  нм). Дифракционный спектр снимали в интервале углов от 16 до 120 ° по шкале  $2\theta$  с записью результатов в цифровом формате. Среднеквадратичное отклонение угловой координаты одного и того же

дифракционного пика составляло не более 0.02°. Для обработки полученных данных использовали программу LookPDF, с помощью которой провели расшифровку дифрактограмм на основе данных картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Изображения поверхностей анодных пленок получали с помощью металлографического микроскопа с цифровым окуляром высокого разрешения в диапазоне увеличений от 10 до 1000 крат. Для оценки цветового различия использовали колориметрическую систему RGB [8, 9], в рамках которой определяли значения цветовых компонентов: красного (R), зеленого (G), синего (B). Среднее от сложения трех цветовых компонентов дает интегральный коэффициент отражения (КО).

Фрактальный анализ морфологии пленок проводили по цифровым изображениям поверхностей с использованием программы ImageJ и дополнительного модуля FracLac 2.5 [10]. Фрактальную размерность  $D$  определяли по наклону регрессионной линии, рассчитанной методом наименьших квадратов, в координатах  $\ln \varepsilon = f(\ln M(\varepsilon))$ , где  $M(\varepsilon)$  – минимальное число ячеек со стороной  $\varepsilon$ , необходимых для покрытия всех элементов изображения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования изменений в фазовых составах в процессе отжига были сняты дифрактограммы алюминиевой подложки и образцов анодированного алюминия до и после отжига. Дифракционные максимумы, соответствующие алюминию, вычли из дифрактограмм анодированных образцов, используя возможности программы LookPDF. Положения и относительные интенсивности дифракционных пиков и идентифицированные фазы анодных пленок приведены в табл. 1. В левой части таблицы приведен фазовый состав неотожженной анодной пленки, определенный авторами данной работы ранее [7]. Общий анализ дифракционных максимумов свидетельствует об изменении фазового состава в процессе отжига.

Исходная анодная пленка представляет собой многофазную систему, подробно описанную в работе [7]. Наиболее сильные максимумы относятся к гидратным формам оксида алюминия:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (орторомбическая);  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (моноклинная);  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (гексагональная). Количественный фазовый анализ показал, что содержание оксида алюминия в анодной пленке составило 40 %, а гидратных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – около 60 %. Кристаллизация чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  развивается легче, чем обогащен-

**Таблица 1.** Фазовые составы анодных пленок до и после отжига  
 [Table 1. The phase compositions of the anodic films before and after annealing]

Без отжига [7] [Without annealing [7]]			Отжиг при 500 °С [Annealing at 500 °С ]		
2θ° [2θ°]	I о.е. [I p.u.]	фаза [phase]	2θ <sub>i</sub> ° [2θ <sub>i</sub> ]°	I <sub>i</sub> о.е. [I <sub>i</sub> p.u.]	фаза <sub>i</sub> [phase <sub>i</sub> ]
16.84	17	Моноклин. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O [Monoclinic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O]			
19.22	20	Кубическая γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Cubic γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]			
22.33	21	Орторомбич. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O [Orthorhombic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]			
			40.14	50	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic ]
			47.2	100	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic ]
			67.2	7	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic ]
74.54	8.5	Гексагональн. α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Hexagonal α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]			
79.22	100	Гексагонал. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O [Hexagonal Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O] Монокл. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O [Monoclinic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O] Орторомб Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O [Orthorhombic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]			
			79.54	31	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic ]
83.26	16	Орторомб Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O [Orthorhombic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O] Гексагональн. α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Hexagonal α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]			
99.74	6.7	Гексагонал. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O [Hexagonal Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O]	99.86	23	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic ]
114.92	2.4	Кубическая γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Cubic γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]			
117.58	27.2	Кубическая γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Cubic γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] Гексагонал. α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Hexagonal α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] Орторомб Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O [Orthorhombic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]			

ного анионами электролита [4], что обуславливает отличие фазового состава исследуемого образца от кислотных оксидов.

После отжига анодированных образцов при температуре 500 °С, 40 минут гидратные формы оксида алюминия претерпевают ряд структурных изменений. Состав полиморфных модификаций, а также температурный интервал их образования, зависят от физико-химических характеристик исходной анодной пленки и условий термообработки. При указанной температуре образуется низкотемпературная форма  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а безанионный состав исходной пленки облегчает кристаллизацию и приводит к тому, что полифазная система в результате отжига превращается в монофазную систему, состоящую из кубического оксида алюминия  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Согласно авторам работы [13], дегидратация и фазовые превращения гидроксидов алюминия в оксид связаны с многократной перестройкой кристаллической решетки, что неизбежно приводит к изменению морфологии поверхности и физических свойств оксида алюминия. Морфологические изменения, сопровождающие фазовые превращения, подтверждаются методами колориметрической градации оптических изображений анодной пленки.

Фотографии поверхностей пленок анодного оксида алюминия до и после отжига при 500 °С в течение 40 минут приведены на рис. 1а и б.

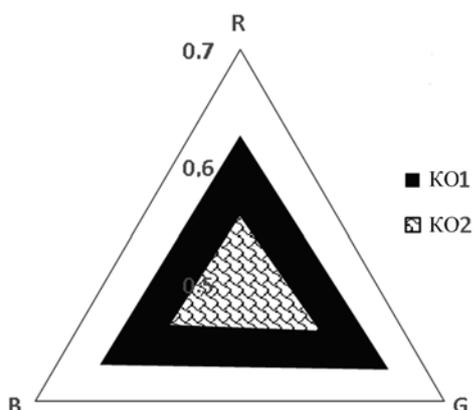
Температурное воздействие приводит к изменению цветовых характеристик. На рис. 2 приведена лепестковая диаграмма для коэффициентов

отражения поверхностей пленок до (КО1) и после отжига (КО2). Средние значения КО для пленок после отжига уменьшаются в среднем на 10 % (от 65 до 57 %). При этом голубая компонента (В) уменьшается на 15 %. При нагревании происходит выделение воды, которая отщепляется от ОН-групп граней так, что вдоль этих граней кристаллиты разрушаются, это приводит к увеличению удельной поверхности [12] и формированию менее отражающих поверхностей, а, следовательно, к снижению значений коэффициентов отражения. По нашему мнению, изменение значений цветовых параметров и коэффициентов отражения связано с фазовыми превращениями (микроразмер) и отображается эволюцией морфологии на макроуровне.

Результаты сравнительного фрактального анализа изображений анодированных образцов до и после отжига подтверждают такое заключение. Как было показано авторами ранее [14], поверхности пленок анодного оксида алюминия могут быть идентифицированы как фрактальные объекты, и фрактальную размерность можно использовать для количественной оценки степени упорядоченности структуры пленок анодного оксида алюминия и прогнозирования изменения их микрогеометрии в процессе формирования. Фрактальная размерность поверхности в процессе температурного воздействия увеличилась от 2.7621–2.8724 до 2.8193–2.8824. Отжиг приводит к дегидратации гидроксидов алюминия, разрушению низкосимметричных кристаллических ячеек и кубических микрокристаллов [6, 12]. В резуль-



**Рис. 1.** Изображения поверхностей анодных пленок до (а) и после (б) отжига при 500 °С (X 50)  
**[Fig. 1.** The images of the surfaces of anodic films before (a) and after (b) annealing at 500 °С (X 50)]



**Рис. 2.** Значения коэффициентов отражения анодных пленок до (KO1) и после (KO2) отжига  
**[Fig. 2.** The values of the reflection coefficients of anodic films before (KO1) and after (KO2) annealing]

тате поверхность приобретает более развитый рельеф (происходит увеличение удельной поверхности), о чем и свидетельствует рост фрактальной размерности.

При отжиге 500 °С в течение 40 минут в анодных пленках происходят фазовые превращения гидратных форм  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  в оксид алюминия  $\gamma-Al_2O_3$ , сопровождающиеся изменением морфологии пленки (увеличение удельной поверхности), что подтверждается колориметрическим и фрактальным анализами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция фазового состава и морфологии пористого анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия при термическом воздействии (отжиг при 500 °С, 40 минут). Установлено, что температурное воздействие привело к образованию низкотемпературной модификации оксида алюминия  $\gamma-Al_2O_3$  путем терморазложения «гидроксида-предшественника».

Фазовые превращения на микроструктурном уровне сопровождаются перестройкой кристаллической решетки и, как следствие, изменением морфологии поверхности на макроуровне, что подтверждается измерением цветовых параметров и фрактальных размерностей поверхностей пленок.

Связь микро- и макроструктуры представляется важным вопросом для понимания механизмов образования и взаимных фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия. Полученные результаты могут быть использованы в разработке способов управления процессами получения оксидов алюминия с заданными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Sullivan J. P., Wood G. C. // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1970, vol. 317, № 1531, pp. 511–543.
2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // *Nature Materials*, 2006, vol. 5, № 9, pp. 741–747.
3. Росляков И. В., Напольский К. С., Евдокимов П. В., Напольский Ф. С., Дунаев А. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д. // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2013, 4 (1), с. 120–129.
4. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Ханина Е. Я. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 1, с. 69–74.
5. Вихарев А. В., Вихарев А. А. // *Ползуновский вестник*, 2010, № 3, с. 204–208.
6. Чернышев В. В., Кукуев В. И., Кораблин Л. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2005, т. 7, № 2, с. 200–203.
7. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Овечкин М. В. // *Физика и химия обработки материалов*, 2016, № 4, с. 52–56.
8. Фершильд М. Д. *Модели цветового восприятия*, 2-е издание / пер. с англ. А. Е. Шадрин. USA: Rochester Institute of Technology, 2006, 437 с.
9. Масленникова Г. Н., Платов Ю. Т., Халиуллова Р. А. // *Стекло и керамика*, 1999, № 9, с. 13–16.
10. Программный модуль FracLac 2.5 [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fraclac/FLHelp/UseFracLac.htm> (дата обращения: 10.04.2018).
11. Миркин Л. И., Уманский Я. С. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Гос-издат физ-мат. лит., 1961, 863 с.
12. Чукин Г. Д. *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций*. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010, 288 с.
13. Альмяшева О. В., Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. // *Неорганические материалы*, 2005, т. 41, № 5, с. 540–547.
14. Каныгина О. Н., Филяк М. М. // *Материаловедение*, 2013, № 2, с. 21–24.

## THERMO-INDUCED PHASE-MORPHOLOGICAL TRANSFORMATIONS IN THE FILMS OF POROUS ANODIC ALUMINA FROM SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

© 2018 O. N. Kanygina, M. M. Filyak, M. V. Ovechkin, L. N. Guslovskaya

Orenburg State University, 13 Pobedy av., 460018 Orenburg, Russia  
e-mail: filyak@mail.ru

Received 12.05.2018

**Abstract.** Porous anodic aluminium oxide must be widely used in new types of micro- and nanoelectronics devices, including those operating at elevated temperatures. Therefore, it is of great importance to study the behaviour of anodic alumina films upon heating.

This paper studies phase and morphological changes in the films of anodic aluminium oxide from sodium hydroxide solutions which occur under thermal treatment. The study uses a set of physical and mathematical methods, including colorimetric, x-ray phase and fractal analyses.

Colorimetric analysis showed that after annealing, the values of reflection coefficients reduced from 65 to 57%, which may be due to structural changes.

The samples of initial and annealed anodic aluminium oxide films were studied by X-ray phase analysis. It has been established that annealing anodized samples at a temperature of 500 °C for 40 minutes leads to a number of changes in the hydrated alumina forms. Low-temperature modification of aluminium oxide  $\gamma$  -  $Al_2O_3$  is formed by thermal decomposition of “hydroxide precursors”. The study proposes an explanation of the thermally induced phase transformations of porous alumina which is based on the statement about different crystallization rate of  $Al_2O_3$  enriched with electrolyte anions and anion-free oxide.

The interrelation between changes in micro- and macrostructures was determined by comparative fractal analysis of images of anodized samples before and after annealing. The calculation showed that the fractal dimension of the surface increased from 2.7621–2.8724 (initial samples) to 2.8193–2.8824 (after annealing). The process of annealing involves the dehydration of aluminium hydroxides accompanied by the destruction of primary crystallites, the formation of platelet particles, and an increase in the specific surface area.

The interrelation between micro- and macrostructures is of great importance for understanding the mechanisms of the formation and interdependent transitions of aluminium hydroxides and aluminium oxides. The detailed study of these mechanisms will make it possible to obtain aluminium oxides with set properties.

**Keywords:** anodic alumina, alkaline electrolyte, X-ray phase analysis, colorimetry, fractal analysis.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/575>

### REFERENCES

1. O’Sullivan J. P., Wood G. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1970, vol. 317, no. 1531, pp. 511–543. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129
2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. *Nature Materials*, 2006, vol. 5, iss. 9, pp. 741–747. DOI: 10.1038/nmat1717
3. Roslyakov I. V., Napolsky K. S., Evdokimov P. V., Napolsky F. S., Dunayev A. V., Yeliseyev A. A., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, 4 (1), pp. 120–129 Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P120.pdf> (in Russ.)
4. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A., Khanin E. Ya. *Condensed Matter and Interphases*, 2006, vol. 8, no. 1, pp. 69–74. Available at: [https://elibrary.ru/download/elibrary\\_11902588\\_43041055.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_11902588_43041055.pdf) (in Russ.)
5. Vikharev A. V., Vikharev A. A. *Polzunovsky Vestnic*, 2010, no. 3, pp. 204–208 Available at: [http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2010\\_03/pdf/204viharev.pdf](http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2010_03/pdf/204viharev.pdf) (in Russ.)
6. Chernyshev V. V., Kukuyev V. I., Korablin L. N. *Condensed Matter and Interphases*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 200–203 Available at: [https://elibrary.ru/download/elibrary\\_9926031\\_93259560.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_9926031_93259560.pdf) (in Russ.)

7. Kanygina O. N., Filyak M. M., Ovechkin M. V. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2016, no. 4, pp. 52–56. (in Russ.)
8. Mark D. Fairchild. *Color Appearance Model, the 2nd Edition*. USA: Rochester Institute of Technology, 2006, 437 p.
9. Maslennikova G. N., Platov Yu. T., Haliullova R.A. *Glass and Ceramics*, 1999, no. 9, pp. 13–16. (in Russ.)
10. *Software modulus Fraclac 2.5 [Electronic source]*: Access mode: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fraclac/FL-Help/UseFracLac.htm> (accessed date: 10/04/2018).
11. Mirkin L. I. *Reference Book on the X-ray Diffraction Analysis of Polycrystals*. Moscow State Publishing House of Physical and Mathematical Literature, 1961, 863 p. (in Russ.)
12. Chukin G. D. *The Structure of Alumina and Hydrodesulfurization Catalysts. Mechanisms of Reactions*. Moscow, Paladin Publ, LLC Printa, 2010, 288 p. (in Russ.)
13. Almyasheva O. V., Korytkova E. N., Maslov A. V., Husarov V. V. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 540–547. (in Russ.)
14. Filyak M. M., Kanygina O. N. *Materials Science*, 2013, no. 2, pp. 21–24. (in Russ.)

---

*Каныгина Ольга Николаевна* – д. ф.-м. н, профессор, профессор кафедры общей физики, Оренбургский государственный университет; тел. +7(3532) 372439, e-mail: oncan@mail.ru

*Филяк Марина Михайловна* – к. т. н., доцент, доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники, Оренбургский государственный университет; тел.: +7(3532) 372874, e-mail: filyak@mail.ru

*Овечкин Максим Владимирович* – к. т. н., доцент кафедры систем автоматизации производства, Оренбургский госуниверситет; тел. +7(3532) 752858, e-mail: maxov-1@mail.ru

*Гусловская Людмила Николаевна* – ведущий инженер кафедры химии, Оренбургский госуниверситет; тел. +7(3532)372485, e-mail: guslovskaya@mail.ru

*Olga N. Kanygina* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Professor of the Department of General Physics, Orenburg State University, tel.: +7 (3532) 372439, e-mail: oncan@mail.ru

*Marina M. Filyak* – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Industrial Electronics and Informing and Measuring Techniques, Orenburg State University; tel.: +7(3532) 372874, e-mail: filyak@mail.ru

*Maxim V. Ovechkin* – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Production Automation Systems, Orenburg State University; tel.: +7(3532) 752858, e-mail: maxov-1@mail.ru

*Lyudmila N. Guslovskaya* – Leading Engineer of Department of Chemistry, Orenburg State University; tel.: 7(3532)372485, e-mail: guslovskaya@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ XANES ИССЛЕДОВАНИЙ

©2018 Д. А. Коюда<sup>1</sup>, В. А. Терехов<sup>1</sup>, А. В. Ершов<sup>2</sup>, Е. В. Парина<sup>1</sup>, А. К. Пислярук<sup>1</sup>,  
И. А. Карбанова<sup>2</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

пр. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 30.07.2018

**Аннотация.** В работе с использованием синхротронного метода спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения изучено влияние высокотемпературных отжигов в области температур от 500 до 1100 °С на изменение электронного строения и состава многослойных нанопериодических структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ . Наблюдаемые различия в тонкой структуре синхротронных спектров кремния объясняются различным окислением кремниевых нанослоев уже в исходных структурах. Показана возможность упорядочения в расположении атомов кремния слоев многослойных нанопериодических структур  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  при максимальной температуре отжига.

**Ключевые слова:** многослойные нанопериодические структуры, нанокристаллы, кремний, оксиды кремния, электронное строение, фазовый состав, синхротронное излучение, XANES.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/585>

### ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия фотолюминесцентных свойств пористого кремния в видимой области спектра [1] при комнатной температуре изучение наноструктур на основе Si остается одним из активно развивающихся направлений современных экспериментальных и теоретических исследований. Несколько позже, чем для пористого кремния, светоизлучающие свойства также были продемонстрированы для массивов кремниевых наночастиц [2]. Эти открытия позволили считать системы, содержащие светоизлучающие наноструктуры на основе кремния, перспективными для создания приборов опто- и нанoeлектроники в рамках промышленной кремниевой технологии. Тем не менее, до настоящего времени остаются актуальными вопросы, связанные со стабильностью фазового состава и, как следствие, светоизлучающих свойств подобных систем. Чрезвычайно важной является необходимость осуществления эффективного кон-

троля размеров люминесцирующих частиц. Эта задача требует применения новых технологических подходов для формирования систем, содержащих нанокристаллы кремния (nc-Si).

Многослойные нанопериодические структуры (МНС) типа  $a\text{-Si}/\text{диэлектрик}$  или  $a\text{-SiO}_x/\text{диэлектрик}$  являются перспективными с точки зрения формирования наноразмерного кремния. Во-первых, в процессе высокотемпературного (1000–1100 °С) отжига за счет атомной диффузии, коалесценции и кристаллизации в нанослоях, содержащих кремний, могут формироваться области кристаллической фазы кремния, разделенные либо дефектами двойникования, либо прослойками широкозонного диэлектрика [2–5]. При этом nc-Si частицы могут быть упорядочены в направлении роста, а их размеры ограничены толщиной  $a\text{-Si}$  (или  $a\text{-SiO}_x$ ) нанослоев МНС. Во-вторых, вариация размеров формирующихся наночастиц кремния и возможность задания их количества изменением числа

кремнийсодержащих слоев в МНС позволяют регулировать спектральное положение и интенсивность люминесценции [2–5]. Третьей особенностью можно считать возможность изменения материала широкозонного диэлектрика, например  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и т.д., что позволяет управлять величинами разрывов зон на гетерогранице Si (или *nc-Si*)/диэлектрик, а также регулировать эффективную величину диэлектрической проницаемости наноструктуры как оптической среды [5–7]. Ранее мы сообщали об образовании нанокластеров и нанокристаллов кремния в МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  [5–10]. В настоящей работе исследованы структуры, в которых в качестве широкозонного диэлектрика, разделяющего кремнийсодержащие слои, выступает  $\text{ZrO}_2$ . Диоксид циркония является диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью ( $k = 25$ ), обладает высокой электрической прочностью (15–20 МВ/см), широкой запрещенной зоной (~ 5 эВ) и считается перспективным в разных приложениях полупроводниковой технологии [11].

Для исследования влияния высокотемпературного отжига многослойных наноструктур на их макросвойства принципиально важны знания об атомном и электронном строении, составе и структуре изучаемых нанообъектов. При этом важно использовать неразрушающие методы, чувствительные к составу и структуре поверхности и границ раздела образцов. К таковым относятся методы рентгеновской спектроскопии, в том числе использующие высокоинтенсивное синхротронное излучение, в частности спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure), чувствительная к локальному окружению атомов заданного сорта (в нашем случае кремния). В наших предыдущих работах [8–10] была показана эффективность применения данного метода для диагностики формирования нанокристаллов *nc-Si* в подобных структурах.

В настоящей работе представлены результаты XANES исследования вблизи К-края рентгенов-

ского поглощения кремния в многослойных нанопериодических кремниевых структурах с  $\text{ZrO}_2$  в качестве широкозонного диэлектрика, а именно – МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовались МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ , полученные последовательным осаждением соответствующих материалов методом испарения в вакууме. Подложками служили пластины кремния марки КЭФ-4.5 (100). Для получения МНС из нанослоев  $a\text{-Si}$  и  $\text{ZrO}_2$  был использован электронно-лучевой испаритель. Для второго типа структур,  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , ультратонкие слои  $a\text{-SiO}_x$  получали резистивным испарением из танталовой эффузионной ячейки, а нанослой  $\text{ZrO}_2$  – методом электронно-лучевого испарения. Детальную информацию по получению МНС можно найти в [12]. Параметры полученных МНС приведены в табл. 1.

После напыления образцы обоих типов МНС разделялись на чипы, которые были отожжены в интервале температур от 500 до 1100 °С в течение 30 мин в среде газообразного азота с целью изучения возможности формирования массивов нанокластеров (и/или нанокристаллов) кремния. Для системы  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  высокотемпературный отжиг должен приводить к реакции диспропорционирования  $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$ , коалесценции кремния в аморфные нанокластеры с последующей кристаллизацией [4, 7]. В кремниевых слоях МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  под действием высоких температур можно ожидать эффекты локального атомного упорядочения и преобразование исходной аморфной структуры нанослоев  $a\text{-Si}$  в систему, содержащую *nc-Si* [13].

Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи К-краев поглощения кремния были получены на синхротроне SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин - Мэдисон, г. Стоутон, США. Для регистрации тонкой структуры спектров при энергиях квантов ~ 1840 эВ использовался канал вывода синхротронного излучения DCM (Double Crystal Monochromator), оснащенный уникальным двухкристалльным  $\text{InSb}(111)/$

**Таблица 1.** Геометрические параметры исходных образцов МНС

[Table 1. Geometric parameters of the initial MNS samples]

Обозначение образцов (верхний слой подчеркнут) [Designation of samples (the top layer is underlined)]	Число слоев [Number of layers]	Толщина $\text{ZrO}_2$ , нм [The thickness of $\text{ZrO}_2$ , nm]	Толщина $a\text{-Si}$ ( $a\text{-SiO}_x$ ), нм [The thickness of $a\text{-Si}$ ( $a\text{-SiO}_x$ ), nm]	Общая толщина МНС, нм [Total thickness of MNS, nm]
<u><math>a\text{-Si}/\text{ZrO}_2</math></u>	34	2	8	~ 190
<u><math>a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2</math></u>	43	2	8	~ 230

SiO<sub>2</sub> (1010) монохроматором, позволяющим получить высокоразрешенные спектры в диапазоне энергий от 1600 до 3700 эВ [14, 15]. При регистрации Si K спектров XANES на канале DCM глубина анализа составляла ~ 65 нм [14, 16] при вакууме в экспериментальной камере ~ 10<sup>-8</sup> Торр и аппаратном уширении ~ 1 эВ.

Согласно [17], спектр тонкой структуры края рентгеновского поглощения в мягкой области спектра можно получить путем регистрации полного квантового выхода электронов (TEY - total electron yield) внешнего рентгеновского фотоэффекта. Методически, в режиме TEY фото- и оже-электроны регистрируются при помощи канального умножителя либо, как в нашем случае, измеряется ток, возникающий при компенсации выхода электронов с поверхности образца.

В качестве эталонов использовали: пластину монокристаллического кремния, пленку аморфного кремния, слои термической пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 20 нм, а также порошки диоксида кремния и силиката циркония.

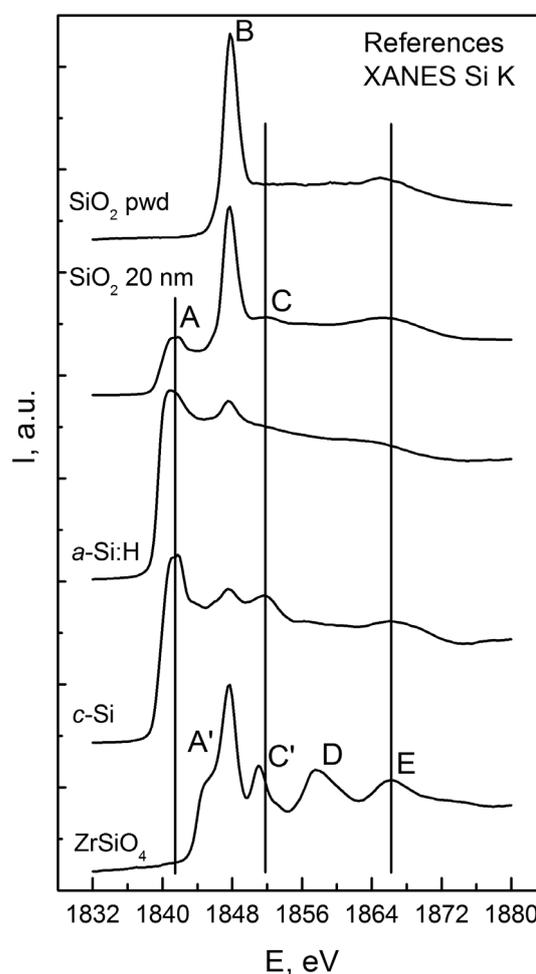
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более точной интерпретации особенностей ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения кремния изучаемых МНС регистрация спектров XANES вблизи Si K краев проводилась в рамках одного синхротронного эксперимента совместно с регистрацией Si K XANES данных эталонных образцов. Распределение основных спектральных особенностей XANES Si K спектров для эталонных образцов кремния и его соединений (за исключением силиката циркония), использованных нами, хорошо известны и были неоднократно описаны, [14, 18–19]. В рамках проведенных исследований нами были зарегистрированы Si K спектры XANES для эталонов: монокристаллического кремния (*c*-Si) и аморфного кремния (*a*-Si), покрытых естественным SiO<sub>2</sub> толщиной ~ 2 нм; термически выращенной пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 20 нм на пластине *c*-Si, порошков SiO<sub>2</sub> (производство Alfa Aesar) и силиката циркония ZrSiO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich). Силикат циркония в качестве одного из эталонов выбран не случайно. В одной из предыдущих работ [6] при анализе эволюции МНС типа *a*-SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> было сделано предположение о возможном образовании ZrSiO<sub>4</sub> под действием ВТО, потому было бы логично предположить вероятное его формирование и в структурах типа *a*-Si/ZrO<sub>2</sub>.

Главный пик К-края поглощения элементарного кремния в спектрах XANES (максимум А) со-

ответствует энергии ~ 1842 эВ, тогда как главный максимум К-края поглощения SiO<sub>2</sub> (максимум В) значительно сдвинут в сторону больших энергий до ~ 1848 эВ, что соответствует большей ширине запрещенной зоны SiO<sub>2</sub>.

Наличие особенности В при 1848 эВ на всех спектрах XANES кристаллического и аморфного кремния вызвано присутствием естественного оксида на поверхности кремния во всех, без исключения, образцах. Для порошка диоксида кремния мы наблюдаем на К-спектре лишь максимум В (рис. 1), тогда как при толщине пленки в 20 нм хорошо наблюдаются пики поглощения подложки *c*-Si (максимум А) и SiO<sub>2</sub> (максимум В). Следующий максимум С при энергии налетающих фотонов ~ 1852 эВ характерен только для тонкой струк-



**Рис. 1.** Si K спектры XANES эталонных образцов: силиката циркония ZrSiO<sub>4</sub>, *c*-Si, *a*-Si:H, 20 нм термической пленки и порошка SiO<sub>2</sub>

[Fig. 1. XANES Si K spectra of the reference samples: zirconium silicate ZrSiO<sub>4</sub>, *c*-Si, *a*-Si:H, 20 nm thermally grown SiO<sub>2</sub> film and SiO<sub>2</sub> powder]

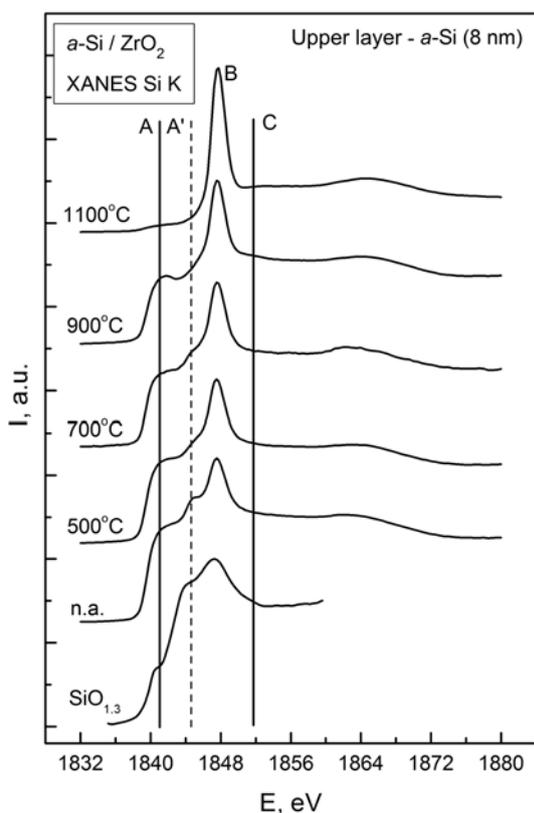
туры поглощения кристаллического кремния *c*-Si и обусловлен многочастичным рассеянием на атомах упорядоченного кремния [19]. Таким образом, наличие указанных спектральных особенностей тонкой структуры Si K-спектра XANES позволяет однозначно разделить элементарный кремний и его диоксид SiO<sub>2</sub>, более того, определить наличие локального порядка в структурной сетке атомов кремния анализируемого слоя поверхности.

Наконец, нами был зарегистрирован спектр поглощения K края кремния для силиката циркония ZrSiO<sub>4</sub>. В самом деле, при образовании переходного слоя в процессе формирования МНС участвуют атомы кремния, циркония и кислорода, что делает вполне вероятным образование этого соединения. На сегодняшний день литературные данные по XANES Si K краям для ZrSiO<sub>4</sub> неизвестны. Распределение особенностей тонкой структуры K-спектра XANES кремния для силиката циркония существенным образом отличается от данных, приведенных выше для структур “кремний-кислород”, и позволяет однозначно идентифици-

ровать наличие ZrSiO<sub>4</sub> в составе изучаемого образца по присутствию максимума D, свойственного только этому соединению. Наблюдаемая для силиката циркония спектральная особенность С' по своему энергетическому положению отличается от особенности С, присущей монокристаллическому кремнию, в котором атомы кремния по тетраэдру окружены такими же атомами Si. В случае же ортосиликата ZrSiO<sub>4</sub> атомы кремния по тетраэдру окружены атомами кислорода. Однако из-за малого различия в энергетическом положении максимумов С и С' идентификация принадлежности этого пика, вызванного эффектами многочастичного рассеяния на атомах кремния и потому обладающего малой интенсивностью, может быть затруднена. Отметим, что согласно [18], особенность А' может быть свойственна и субоксидам кремния, и наконец, особенность Е также проявляется для оксидов кремния (Рис. 1).

Перейдем к рассмотрению данных, зарегистрированных для изученных МНС. На рис. 2 представлены Si K спектры XANES образцов МНС типа *a*-Si/ZrO<sub>2</sub>.

Для всех спектров, зарегистрированных для исходных и отожженных образцов, наблюдается характерный вид края поглощения в области энергий квантов ~ 1842 эВ, свидетельствующий о наличии элементарного кремния на глубине анализа до 65 нм [14, 16]. В исходном (неотожженном) образце относительная интенсивность этого края достаточно велика, что обусловлено наличием *a*-Si в качестве верхнего слоя для данного типа МНС. Далее, увеличение температуры отжига вплоть до 900 °С сопровождается плавным, но незначительным понижением вклада элементарного кремния в состав изученных МНС, что выражается в последовательном уменьшении относительной интенсивности особенности А (рис. 1) и в соответствующем росте вклада особенности диоксида кремния В. Таким образом, вклад электронных состояний элементарного кремния незначительно уменьшается до температуры модификации МНС 900 °С включительно, что сопровождается доокислением атомов кремния. При этом для всех образцов МНС *a*-Si/ZrO<sub>2</sub>, кроме отожженного при максимальной температуре, не наблюдается особенности С (рис. 1), характерной для упорядочения в структурной сетке атомов кремния. Таким образом, вплоть до температуры отжига 900 °С не отмечается заметного упорядочения кремниевых атомов в слоях МНС, а наблюдаются лишь изменения общего вклада “элементарного” кремния



**Рис. 2.** Si K спектры XANES МНС типа *a*-Si/ZrO<sub>2</sub>, отожженных в широком диапазоне температур, а также Si K спектр XANES SiO<sub>1,3</sub> [18]

**[Fig. 2.** XANES Si K spectra of the *a*-Si/ZrO<sub>2</sub> MNS, annealed in the wide temperature range, and XANES Si K spectrum of SiO<sub>1,3</sub> [18]]

в состав анализируемого слоя МНС в результате его окисления.

При максимальной температуре отжига наблюдается резкое падение интенсивности структуры края поглощения элементарного кремния (1842 эВ, рис. 2), и трансформация этого края в слабый «наплыв». Данный факт свидетельствует о том, что в пределах глубины зондирования элементарный кремний все еще присутствует даже после отжига при максимальной температуре, но в гораздо меньшем количестве, по сравнению с остальными образцами данной серии. Таким образом, энергетическое положение спектральных особенностей, наблюдаемых в спектрах МНС, отожженных вплоть до температуры 900 °С включительно, соответствует аморфной фазе кремния, его субоксидам и  $\text{SiO}_2$ . Сопоставление с экспериментальными данными для эталонных образцов (рис. 1) позволяет заметить, в первую очередь по наличию доминирующей особенности В, что спектр квантового выхода для образца, отожженного при 1100 °С, максимально схож с Si K спектром XANES для порошка диоксида кремния (рис. 1). Это свидетельствует о том, что термический отжиг МНС при максимальной температуре приводит к существенным изменениям в глубоких слоях структур, приводящих, в основном, к образованию в них оксида кремния  $\text{SiO}_2$  высокой плотности упаковки тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , свойственной термическим оксидам.

Далее, сопоставляя зарегистрированные спектры МНС (рис. 2) с данными эталонных образцов (рис. 1), необходимо отметить четко выраженную спектральную особенность А' при энергии фотонов  $\sim 1845$  эВ в спектре неотожженного образца  $a\text{-Si/ZrO}_2$ . С ростом температуры отжига данная особенность трансформируется, переходя в наплыв, который становится едва заметным при достижении температуры отжига МНС в 900 °С. Изменения спектральной особенности А' в результате отжига мы не можем связать с образованием силиката циркония на гетерограницах МНС в силу отсутствия характерного для  $\text{ZrSiO}_4$  экстремума D (рис. 1, нижний спектр) и считаем более вероятным вклад субоксидов кремния в электронно-энергетический спектр.

Ранее нами было показано [12], что поверхностные слои  $a\text{-Si}$  даже в исходных МНС данного типа взаимодействовали с остаточным кислородом уже на этапе формирования и содержали субоксиды кремния  $\text{SiO}_x$  со значениями  $x$  менее 2. Анализ литературных данных позволил обнаружить Si K спектры XANES, зарегистрированные для пленок  $\text{SiO}_x$  с различной стехиометрией, полученных *in*

*situ* в сверхвысоком вакууме в той же экспериментальной камере, в которой затем происходила регистрация их спектров квантового выхода [18]. На рис. 2 вместе с исследуемыми МНС приведен Si K спектр XANES для  $\text{SiO}_{1.3}$  (нижний спектр) [18], который по распределению относительной интенсивности основных особенностей электронно-энергетического спектра достаточно близок к данным, зарегистрированным нами для неотожженного образца МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$ . Это наблюдение, а также постепенное исчезновение электронных состояний субоксида кремния с ростом температуры отжига ( $h\nu \sim 1845$  эВ) подтверждает тот факт, что слои аморфного кремния, формирующие МНС, окисляются уже в процессе их образования и представляют собой субоксид  $\text{SiO}_x$  изначально со значением  $x$ , близким к 1. С увеличением температуры отжига аморфные нанослои субоксида кремния доокисляются, что приводит к плавному исчезновению особенности А' наряду с одновременным незначительным перераспределением относительных интенсивностей пиков А (элементарный кремний) и В (диоксид кремния).

Стоит отметить, что в предыдущей работе [12] при анализе Si  $L_{2,3}$  спектров экспериментальных образцов исходные структуры МНС сопоставлялись нами с субоксидом кремния другой степени окисления (стехиометрии), а именно  $\text{SiO}_{1.7}$ . Данное расхождение может быть объяснено следующим образом. В МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  верхний слой представляет собой аморфный кремний, покрытый естественным оксидом толщиной  $\sim 2$  нм. Таким образом, в случае регистрации Si  $L_{2,3}$  данных XANES в итоговый регистрируемый спектр с глубины информативного слоя  $\sim 5$  нм свой вклад вносят  $\text{SiO}_2$  и субоксид кремния толщиной  $\sim 3$  нм со стехиометрией более низкого порядка, т.е. предположительно  $\text{SiO}_{1.3}$ .

С учетом значения глубины информативного слоя вклад в спектры XANES, представленные на рис. 2, вносят 7 бислоев МНС, большая часть которых должна быть защищена от естественного доокисления при хранении в лабораторных условиях. Однако максимальная температура отжига МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  в 1100 °С приводит к фактически полному окислению атомов кремния в слое толщиной, равной глубине анализа в области К краев поглощения Si. Столь радикальное изменение тонкой структуры и, соответственно, физико-химического состояния кремниевых слоев, составляющих МНС, представляется возможным объяснить лишь трансформацией кремниевых слоев, то есть в процессе отжига появляется доступ кислорода из оста-

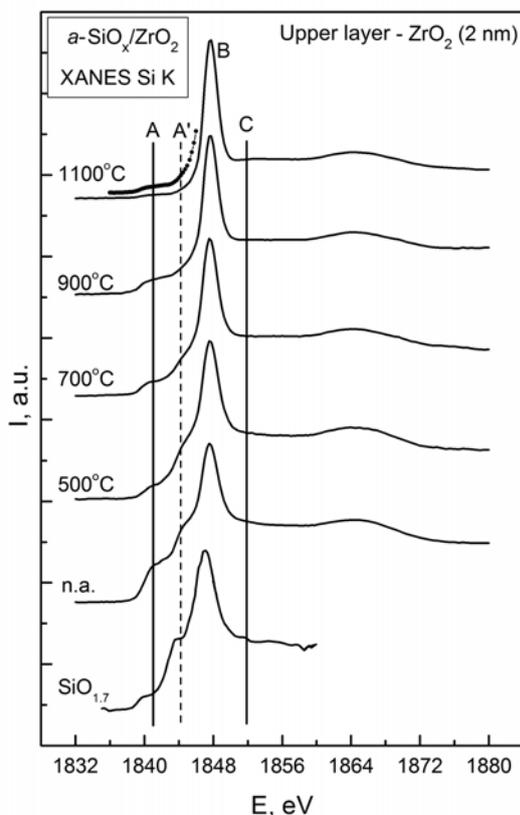
точной атмосферы и происходит образование диоксида кремния. Можно также допустить частичное окисление кремния в результате взаимодействия его с оксидом циркония  $ZrO_2$ .

Перейдем к рассмотрению Si K спектров XANES МНС типа  $a-SiO_x/ZrO_2$  (рис. 3). Спектр неотожженного образца так же, как и в случае МНС типа  $a-Si/ZrO_2$ , характеризуется наличием спектральной особенности А' при энергии  $\sim 1845$  эВ, относимой нами к субоксидам кремния. Однако в отличие от предыдущего случая, она выражена не так явно. Тем не менее, так же, как и в спектрах МНС с нанослоями аморфного кремния, ее присутствие надежно прослеживается в тонкой структуре зарегистрированных спектров вплоть до температуры отжига в  $700^\circ C$  включительно. Сопоставление данных тонкой структуры XANES К краев, полученных для изучаемых МНС со спектрами оксидов кремния, представленными в [18], позволяет сделать вывод, что данная спектральная особенность в районе  $1845$  эВ действительно соответствует су-

боксиду кремния, который в случае МНС данного типа по стехиометрии близок к  $SiO_{1.7}$ .

Также стоит отметить, что для данного типа МНС отмечается наличие структуры при  $1842$  эВ, обусловленной элементарным кремнием, образующимся в результате распада  $SiO$  на  $SiO_2$  и  $Si$ , но количество кремния заметно меньше, чем в предыдущих структурах с нанослоями  $a-Si$ . Но при отжиге количество элементарного кремния быстро спадает. В то же время особенность А (рис. 3) в значительной степени теряет свою интенсивность, по сравнению с динамикой ее понижения при росте температур отжига от исходного образца до  $900^\circ C$ . При этом особенность субоксида кремния А' для образца, отожженного при  $1100^\circ C$ , однозначно не детектируется. Такое перераспределение относительных интенсивностей А, А' и В позволяет сделать предположение о доокислении кремнийсодержащих слоев в МНС  $a-SiO_x/ZrO_2$  при отжиге с максимальной температурой. Однако более плавное изменение относительной интенсивности особенности А с ростом температуры для этого типа МНС не позволяет говорить о резком изменении (вплоть до возможного разрушения) структуры МНС типа  $a-SiO_x/ZrO_2$  в отличие от МНС типа  $a-Si/ZrO_2$ . По нашему мнению, доокисление МНС  $a-SiO_x/ZrO_2$  при  $1100^\circ C$  может быть связано с завершённым диспропорционированием  $SiO_x$ , приводящим к образованию нанокристаллов  $Si$ , окруженных межслоем  $SiO_2$ . В то же время понижение интенсивности особенности А при максимальной температуре отжига может быть связано с доступом атмосферного кислорода к верхнему нанослою  $SiO_x$  и его трансформацией в  $SiO_2$ . При этом в остальных кремнийсодержащих нанослоях нанокристаллы кремния сохраняются (особенности А и С, рис. 3). С учетом того, что глубина зондирования XANES для К краев кремния составляет  $\sim 65$  нм, таких слоев будет не менее шести.

Наконец, сопоставляя полученные результаты с данными для эталонов (рис. 1), отметим отсутствие следов образования силикатов в МНС с межслоями  $a-SiO_x$ . Также стоит отметить, что согласно результатам, полученным при изучении влияния температурного отжига на взаимодействие кремниевого слоя с  $ZrO_2$  [20], в структурах типа  $a-Si/ZrO_2$  вероятно образование силицида циркония при температуре в  $1100^\circ C$ . В случае МНС  $a-Si/ZrO_2$  присутствие силицида безусловно требует отдельного подтверждения, однако оно вполне обосновано. В первых, в МНС типа  $a-Si/ZrO_2$  количество доступных для образования  $ZrSi_2$  атомов кремния, не свя-

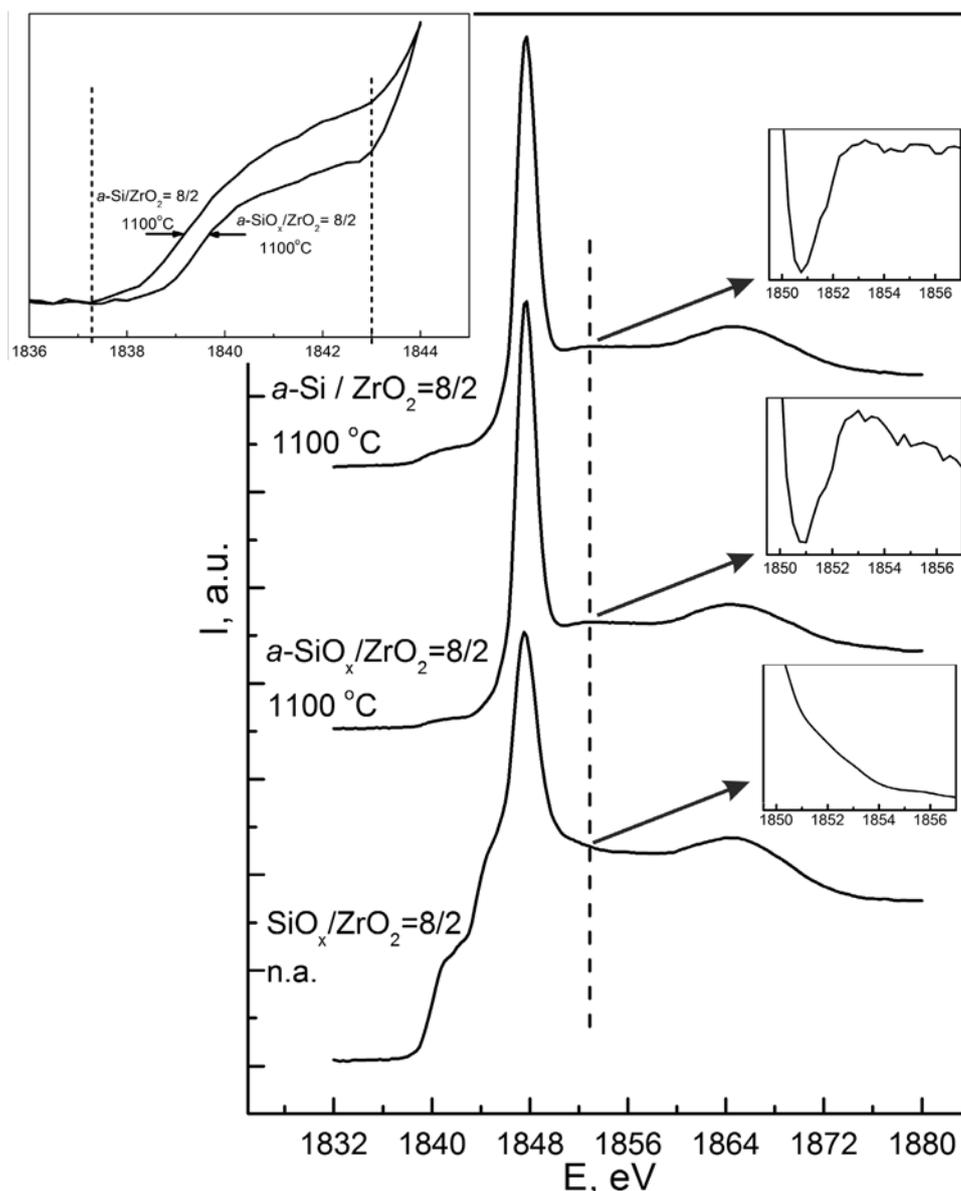


**Рис. 3.** Si K спектры XANES МНС типа  $a-SiO_x/ZrO_2$ , отожженных в широком диапазоне температур, а также Si K спектр XANES  $SiO_{1.7}$  [18]

**[Fig. 3.** XANES Si K spectra of the  $a-SiO_x/ZrO_2$  MNS, annealed in the wide temperature range, and XANES Si K spectrum of  $SiO_{1.7}$  [18]

занных с атомами кислорода, выше, по сравнению с МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , на что указывает относительная интенсивность особенности А (рис. 2). Во-вторых, существенная трансформация МНС типа  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  вплоть до возможного разрушения при максимальной температуре отжига увеличивает вероятность образования силицидов. Однако к настоящему моменту авторам не известны опубликованные Si K спектры XANES силицидов циркония и

особенности распределения их тонкой структуры. Остается предположить, исходя из поведения таких соединений, как  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [21], что формирование силицидов может приводить к уширению особенности А. Несмотря на то, что вследствие различного рода трансформаций изучаемых МНС, отожженных при  $1100^\circ\text{C}$ , интенсивность основного кремниевого максимума А существенно занижается, на рис. 4 (вставка слева) приведено наложение кра-



**Рис. 4.** Si K спектры XANES МНС типа  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожженных при максимальной температуре в  $1100^\circ\text{C}$ , а также исходного образца  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ . Вставка слева: положение края поглощения элементарного кремния для МНС, отожженных при максимальной температуре, в увеличенном масштабе. Вставки справа:

положения особенности кристаллического кремния для этих же МНС в увеличенном масштабе

[**Fig. 4.** XANES Si K spectra of the  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  and  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at a maximum temperature of  $1100^\circ\text{C}$ , as well as the initial  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS sample. Left insert: the position of elementary silicon absorption edges for MNS, annealed at maximum temperature, enlarged scale. Inserts on the right: positions of the crystalline silicon feature for the same MNS, enlarged scale]

ев поглощения элементарного кремния в области 1838 - 1844 эВ. Заметно, что положение края А для МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  претерпевает сдвиг, соответствующий уширению этой особенности, что косвенно может свидетельствовать в пользу предположения об образовании силицида циркония.

Для выделения наиболее «эффективного» типа МНС, с точки зрения образования нанокристаллов кремния, сопоставим на рис. 4 спектры квантового выхода для обоих типов МНС, отожженных при 1100 °С, и сравним их со спектром исходной МНС. В спектре МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$ , отожженной при 1100 °С, появляется дополнительная особенность при энергии ~ 1852 эВ. Сопоставление с данными эталонных образцов (рис. 1) и результатами, полученным ранее для других типов МНС [22], позволяет сделать вывод о том, что наличие особенности С указывает на возможное формирование нанокристаллов кремния в слоях  $a\text{-Si}$  МНС, отожженных при 1100 °С. Это не противоречит предположению о возможной существенной трансформации, вплоть до разрушения, структуры МНС [12], так как даже в этом случае упорядочение во взаимном расположении атомов кремния в образце может приводить к образованию  $\text{nc-Si}$  как результат высокотемпературного отжига субоксидов кремния [23, 24], однако без ограничивающего размеры  $\text{nc-Si}$  воздействия межслоев оксида циркония. Для МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , модифицированных при максимальной температуре отжига, также наблюдаются существенные изменения в тонкой структуре К спектров XANES кремния. Наблюдается (рис. 4) слабое присутствие спектральной особенности при энергии ~ 1852 эВ, указывающее на возможное образование нанокристаллов кремния в глубоких (~ 65 нм) слоях  $a\text{-SiO}_x$  изучаемых МНС.

Анализируя относительные интенсивности спектральных особенностей трех спектров при энергии ~ 1852 эВ (рис. 4, вставка), можно заключить, что данный максимум более явно выражен в случае образца  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ . Это указывает на то, что в слоях  $a\text{-SiO}_x$  происходит образование нанокристаллов кремния при высокотемпературном отжиге. Этот результат полностью согласуется с данными, полученными авторами [5] по спектрам фотолюминесценции таких МНС. Менее выраженная особенность С все же детектируется в Si К XANES спектрах МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  (рис. 4), поэтому атомам кремния здесь может быть свойственно определенное локальное упорядочение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синхротронным методом спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи К краев кремния проведено изучение многослойных нанопериодических структур  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , в которых толщина кремнийсодержащих слоев составляла 8 нм, в то время как слои диоксида циркония имели толщину 2 нм. Глубина зондирования метода XANES при регистрации К краев поглощения кремния в 65 нм позволила изучить специфику локального окружения атомов Si в пределах не менее семи бислоев.

Показано, что уже исходные неотожженные многослойные нанопериодические структуры обоих типов в кремнийсодержащих слоях содержат элементарный кремний и субоксид кремния с различной степенью окисления, менее 2. Согласно данным, полученным методом XANES для исследуемых МНС, последовательное повышение температуры отжига при заданных условиях от 500 до 900 °С приводит к сохранению элементарного кремния, но с неупорядоченной структурой, без образования нанокристаллов. Отжиг при температуре 1100 °С улучшает порядок во взаимном расположении атомов кремния и приводит к образованию нанокристаллов. По данным синхротронных исследований ближней тонкой структуры К краев рентгеновского поглощения кремния в МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожженных при 500–1100 °С, особенностей тонкой структуры характерных для фазы силиката  $\text{ZrSiO}_4$  обнаружено не было. Более того, для МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$  под действием отжига при 1100 °С получены косвенные свидетельства формирования силицида циркония.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, № 10, p. 1046. DOI: 10.1063/1.103561
2. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. // *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, №. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906

5. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В., Ершов А. А., Карабанова И. А. // *ФТП*, 2011, т. 45, № 6, с. 747. DOI: 10.1134/S1063782611060108
6. Ершов А. В., Павлов Д. А., Грачев Д. А., Бобров А. И., Карабанова И. А., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И. // *ФТП*, 2014, т. 48, № 1, с. 44. DOI: 10.1134/S1063782614010114
7. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Машин А. И., Павлов Д. А., Нежданов А. В., Бобров А. И., Грачев Д. А. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 4, с. 460. DOI: 10.1134/S1063782613040064
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A., Mashin A. I. // *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, № 8, p. 1182. DOI: 10.1002/sia.4868
9. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Панков К. Н., Ершов А. В., Грачев Д. А., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 10, с. 1327. DOI: 10.1134/S106378261310028X
10. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Спиринов Д. Е., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2015, т. 49, № 3, с. 421. DOI: 10.1134/S1063782615030227
11. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, № 10, p. 5243. DOI: 10.1063/1.1361065
12. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 558. DOI: 10.17308/kcmf.2016.18/166
13. Sullivan V. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, № 21, p. 3149. DOI: 10.1063/1.116811
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, № 4, p. 303. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Манякин М. Д., Курганский С. И., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2016, т. 58, № 12, с. 2294. DOI: 10.1134/S1063783416120192
16. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, № 5, p. 2450. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
17. Румш М. А., Лукирский А. П., Щемелев В. Н. // *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1961, т. 25, № 8, с. 1060.
18. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Elipe A. R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, № 11, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
19. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C.R., Pianetta P., Woicik J. // *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, № 12, p. 6426. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6426
20. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Copel M., Buchanan D. A. // *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, № 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
21. Турищев С. Ю., Паринаева Е. В., Коюда Д. А., Спиринов Д. Е., Нестеров Д. Н., Романцов Р. В., Федотова Ю. А., Стрельцов Е. А., Малащенко Н. В., Федотов А. К. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, 2016, т. 19, № 1, с. 50. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-50-58
22. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Ершов А. В., Машин А. И., Паринаева Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2017, т. 51, № 3, с. 363. DOI: 10.1134/S1063782617030241
23. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, № 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
24. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. // *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, № 1, p. 209. DOI: 10.1107/S1600577513030026

## HIGH TEMPERATURE ANNEALING INFLUENCE ON STRUCTURE AND COMPOSITION OF $a$ -Si/ZrO<sub>2</sub> AND $a$ -SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES BY SYNCHROTRON XANES INVESTIGATIONS

©2018 D. A. Koyuda<sup>1</sup>, V. A. Terekhov<sup>1</sup>, A. V. Ershov<sup>2</sup>, E. V. Parinova<sup>1</sup>, A. K. Pisliaruk<sup>1</sup>, I. A. Karabanova<sup>2</sup>, S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarina pr., 603950 Nizhny Novgorod, Russia  
e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Received 30.07.2018

**Abstract.** With the use of high brilliance synchrotron radiation the composition and structure of  $a$ -Si/ZrO<sub>2</sub> and  $a$ -SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> multilayered nanoperiodical structures subjected to high temperature annealing were investigated. Each ZrO<sub>2</sub> layers thickness was 2 nm while for  $a$ -Si or  $a$ -SiO<sub>x</sub> layers thickness was 8 nm with total number of layers 34 ( $a$ -Si/ZrO<sub>2</sub>) and 43 ( $a$ -SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>). Annealing was performed for 30 minutes at temperatures from 500 °C to 1100 °C. X-ray absorption near edge structure spectroscopy technique was applied for detecting information about local partial density of free electronic states in conduction band relative to K core level of silicon with probing depth of about 65 nm. This technique is very sensitive to the local surrounding of given atoms (silicon in our case). It was shown that initial (not annealed) structures of both types contained elementary silicon and different silicon suboxides with oxidation degree less than 2. Annealing in 500 °C - 900 °C temperature range resulted in elementary silicon appearance in multilayered nanoperiodical structures but without silicon nanocrystals formation. Annealing at 1100 °C led to increasing of ordering in silicon atoms relative positions. Synchrotron X-rays absorption near edge fine structures relative intensity distribution did not reveal spectral features that are specific for ZrSiO<sub>4</sub> silicates formation. Moreover the indirect evidence of zirconium silicide ZrSi<sub>2</sub> formation for  $a$ -Si/ZrO<sub>2</sub> multilayered nanoperiodical structures was observed after their annealing at 1100 °C.

**Keywords:** multilayer nano periodal structures, nanocrystals, silicon, silicon oxides, electronic structure, phase composition, synchrotron radiation, XANES.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/585>

### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of the state task for higher education organizations in science for 2017–2019. Project No. 16.8158.2017/8.9.*

### REFERENCES

1. Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, no. 10, p. 1046. DOI: 10.1063/1.103561
2. Pavese L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Blasing J. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906
5. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V., Ershov A. A., Karabanova I. A. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 6, p. 731. DOI: 10.1134/S1063782611060108
6. Ershov A. V., Pavlov D. A., Grachev D. A., Bobrov A. I., Karabanova I. A., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 42. DOI: 10.1134/S1063782614010114
7. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Mashin A. I., Pavlov D. A., Nezhdanov A. V., Bobrov A. I., Grachev D. A. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 4, p. 481. DOI: 10.1134/S1063782613040064
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chu-

- grov I. A., Mashin A. I. *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, no. 8, p. 1182. DOI: 10.1002/sia.4868
9. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Ershov A. V., Grachev D. A., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 10, p. 1316. DOI: 10.1134/S106378261310028X
10. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Spirin D. E., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 3, p. 409. DOI: 10.1134/S1063782615030227
11. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, no. 10, p. 5243. DOI: 10.1063/1.1361065
12. Turishchev S. Yu., Koyuda D. A., Terekhov V. A., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter And Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, p. 558. DOI: 10.17308/kcmf.2016.18/166 (In Russ.)
13. Sullivan B. T., Lockwood D. J., Labbe H. J., Lu Z.-H. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 21, p. 3149. DOI: 10.1063/1.116811
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Appl. Surf. Science*, 1996, vol. 99, no. 4, p. 303. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Turishchev S. Yu. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 12, p. 2379. DOI: 10.1134/S1063783416120192
16. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 5, p. 2450. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
17. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., Shchemelev V. N. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*, 1961, vol. 25, no. 8, p. 1060. (in Russ.)
18. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Eliphe A. R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, no. 11, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
19. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C. R., Pianetta P., Woicik J. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, no. 12, p. 6426. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6426
20. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Coppel M., Buchanan D. A. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
21. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Koyuda D. A., Spirin D. E., Nesterov D. N., Romantsov R. V., Fedotova J. A., Streltsov E. A., Malashchonak M. V., Fedotov A. K. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* [Materials of Electronics Engineering], 2016, vol. 19, no. 1, p. 50. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-50-58 (In Russ.)
22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3, p. 349. DOI: 10.1134/S1063782617030241
23. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, no. 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
24. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. *J. Synchrotron Rad.*, 2014, vol. 21, no. 1, p. 209. DOI: 10.1107/S1600577513030026

Койуда Дмитрий Анатольевич – м. н. с., совместная лаборатории “Электронное строение твердого тела”, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич – д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ершов Алексей Валентинович – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Паринова Елена Владимировна – к. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Dmitry A. Koyuda – Researcher, Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Vladimir A. Terekhov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Alexey V. Ershov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

Elena V. Parinova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

*Александра Константиновна Пислярук* – студентка, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: [pisliaruk@phys.vsu.ru](mailto:pisliaruk@phys.vsu.ru)

*Карабанова Ирина Алексеевна* – вед. электроник, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: [karabanova@phys.unn.ru](mailto:karabanova@phys.unn.ru)

*Турищев Сергей Юрьевич* – д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: [tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru)

*Alexandra K. Pisliaruk* – Student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: [pisliaruk@phys.vsu.ru](mailto:pisliaruk@phys.vsu.ru)

*Irina A. Karabanova* – Leading Electronic, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7(831) 4623306, e-mail: [karabanova@phys.unn.ru](mailto:karabanova@phys.unn.ru)

*Sergey Yu. Turishchev* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: [tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru)

## СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С *N*-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА ПАКЛИТАКСЕЛ ИЗ АССОЦИАТА С СОПОЛИМЕРОМ

© 2018 В. А. Кузнецов, М. С. Лавлинская, А. В. Сорокин, Д. В. Быковский

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2018

**Аннотация.** Графт-сополимеры карбоксиметилцеллюлозы получены радикальной полимеризацией в растворе в присутствии перекиси водорода. Сополимеры охарактеризованы методами ИК-УФ-спектроскопии, гель-проникающей хроматографией и статическим светорассеянием. Изучение водных растворов сополимеров методами динамического светорассеяния, лазерного доплеровского микроэлектрофореза и просвечивающей электронной микроскопии показало, что частицы сополимеров имеют несферическую форму и характеризуются совокупным отрицательным зарядом частиц. Установлено, что взаимодействие между частицами сополимеров и Паклитакселом в водном растворе носит физический характер. Кинетика высвобождения препарата из комплекса с сополимером описывается кинетической моделью Корсмейера–Пеппаса и не подчиняется законам Фика.

**Ключевые слова:** графт-сополимеры, кинетика высвобождения, Паклитаксел.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/576>

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых форм лекарственных препаратов селективного действия является одним из важнейших направлений современной биомедицины. Такие системы должны соответствовать требованиям современной медицины, а именно, быть биосовместимыми, биodeградируемыми, а также способными выделять действующее вещество непосредственно в пораженную область. Одним из перспективных материалов для создания систем адресной доставки являются модифицированные полимеры, отвечающие поставленным требованиям и способные к образованию устойчивых комплексов с действующим веществом. Особенно актуально применение подобных лекарственных форм в терапии опухолевых заболеваний. Традиционно используемые для такого лечения препараты – цитостатики – токсичны и оказывают губительное действие на весь организм в целом. Применение в качестве инертного носителя цитостатиков находит коммерчески доступное производное целлюлозы – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы – в виде концентрированного водного раствора. Стоит отме-

тить, что такие растворы обладают ярко выраженным противоспаечным эффектом при их нанесении в ходе оперативного вмешательства [1].

Модификация полимера карбоксиметилцеллюлозы веществами, способными не только к повышению комплексообразования с действующим веществом, но и обладающими некоторой биологической активностью, позволяет расширить спектр применения лекарственных форм на основе этого полимера. Так, например, сополимер карбоксиметилцеллюлозы и *N*-винилимидазола обладает лучшими комплексообразующими свойствами по сравнению с соответствующими гомополимерами за счет присутствия различных типов функциональных групп. Благодаря наличию стерического доступного «пиридинового» атома азота *N*-винилимидазол обладает способностью к образованию комплексов с различными веществами, в том числе с цитостатиками. Помимо этого, введение звеньев *N*-винилимидазола в макромолекулу придает ей биологическую активность. Стоит отметить, что жесткоцепная структура карбоксиметилцеллюлозы и пространственное расположение привитых

цепей в графт-сополимере повышает стерическую доступность функциональных групп и увеличивает вероятность образования комплекса сополимера и действующего вещества [2–4].

Одним из широко используемых препаратов для терапии раковых заболеваний репродуктивной системы является Паклитаксел. Механизм его действия, как и для прочих цистатиков, связан с нарушением процесса деления клетки. Однако данный препарат помимо большого количества преимуществ, таких как относительно невысокая цена и эффективность лечения, имеет ряд недостатков, одним из которых является необходимость длительного инфузионного введения. Возможным путем решения этой проблемы является использование новых лекарственных форм, созданных на основе полимерных частиц. Известно, что подобные формы не только способствуют снижению токсичности препарата, но и пролонгируют его действие за счет распада во времени комплекса полимер – Паклитаксел [5–6].

В связи с чем, цель нашей работы – синтез графт-сополимеров карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC) с *N*-винилимидазолом (ВИ), исследование их взаимодействия с противораковым препаратом Паклитаксел и изучение кинетики высвобождения лекарственного препарата из комплекса с сополимером.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с молекулярной массой  $M_w = 20000$  и товарный мономер *N*-винилимидазол (ВИ) (все Sigma Aldrich, Германия) характеризуется  $T_{\text{кип}} = 78\text{--}79$  °C/ 11 мм рт. ст.;  $\rho = 1.0382$  г/см<sup>3</sup> (25 °C);  $n_D^{20} = 1.5338$ , товарный мономер непосредственно перед синтезом перегоняли с добавлением ингибитора гидрохинона под ва-

куумом, отбирая фракцию 64–66 °C/2.5 мм рт. ст., что отвечает литературным данным.

Синтез осуществлялся по следующей методике: в термостатируемый реактор, снабженный мешалкой, помещали навеску 1.0 г КМЦ и 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Выдерживали смесь при 25±2 °C при перемешивании до полного растворения полимера. Затем вносили 10.0 см<sup>3</sup> пероксида водорода, спустя 15 минут рассчитанное количество ВИ (табл. 1). По истечению 3 часов реакционную массу помещали в стакан, содержащий 100 см<sup>3</sup> ДМФА, перемешивали. Выделившийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы. Выход продуктов находился в интервале 65–73 %.

Состав сополимеров определялся методом ИК-спектроскопии, учитывая соотношение величин площадей под полосами поглощения, относящихся к колебаниям >C=O-групп КМЦ и >C=N-групп имидазольного цикла при 1744 и 1456 см<sup>-1</sup> соответственно. ИК-спектры получены на приборе Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Германия) с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Эффективность прививки (ЭП) рассчитывали по следующей формуле [7]:

$$\text{ЭП} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100,$$

где  $m_1$  и  $m_2$  масса очищенного и высушенного графт-сополимера и масса Na-КМЦ, г, соответственно.

Молекулярные массы образовавшихся полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с помощью хроматографического комплекса, состоящего из двух инертных изографических насосов «АКВИЛОН ВЭЖХ», устройс-

**Таблица 1.** Условия синтеза графт-сополимеров КМЦ-ВИ

[Table 1. Synthesis conditions of the Na-CMC-g-VI copolymers  
([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>, T = 25 °C, τ = 3 hours)]

No.	Количество КМЦ, г [Na-CMC, g]	Количество ВИ [VI]			Выход, % [Yield, %]
		<i>v</i> , моль [ <i>v</i> , mol]	<i>m</i> , г [ <i>m</i> , g]	<i>V</i> , мл [ <i>V</i> , mL]	
1	1.000	0.005	0.50	0.48	73
2	1.000	0.010	1.00	0.96	74
3	1.000	0.015	1.50	1.44	71
4	1.000	0.030	3.00	2.88	78
5	1.000	0.040	4.00	3.84	77
6	1.000	0.050	5.00	4.80	79

тва автоматического ввода образца «Jetchrom», детектора «VUV-25 Dual Wavelength VIS Detector» и колоночного модуля с термостатом колонок «АК-ВИЛОН TS10», колонки для ВЭЖХ C-18 150 мм × 4.6 мм × 5 мкм «PATHFINDER NQ», петли инжектора 10 мкл, оснащенного программным обеспечением «Portlab 30X» с функцией управления перистальтическими насосами. В качестве подвижной фазы использовалась смесь воды и ацетонитрил, калибровали по полистирольным стандартам. Для подтверждения результатов молекулярную массу  $M_w$  привитых цепей также определяли методом статического светорассеяния [8].

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) частиц полимера в водных растворах определяли с помощью лазерного капиллярного доплеровского микроэлектрофореза на приборе «Malvern Zetasizer Nano» (Malvern Instruments, Великобритания) в кюветах, оснащенных золотым электродом.

Данные по динамическому светорассеянию получали (ДСР) на модульном спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor-Complex (Фотокор, Россия) в кварцевых кюветах, оборудованном He-Ne лазером мощностью 25 мВт и длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм. Съемка осуществлялась под углом  $90^\circ$  при  $25^\circ\text{C}$ , время измерения составляло 120 секунд. Расчеты вели с использованием программного обеспечения DynaLS.

Для определения размера и формы полимерных частиц в растворах использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) на электронном микроскопе Libra 120 (Carl Zeiss, Германия). Перед проведением съемки раствор полимера по каплям наносили на медную пластину, покрытую формваром, высушивали в токе воздуха в течение минуты, избыток раствора удаляли промокаем. Затем наносили контрастный агент (1 %-ный раствор ацетата уранила), промокали и сушили в токе воздуха.

#### Изучение кинетики высвобождения *in vitro*.

Для изучения процесса высвобождения препарата были созданы две системы, имеющие характеристики, схожие с пораженной тканью организма: температура  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  и pH 5.5 (ацетатный буфер) и 6.8 (фосфатный буфер). Растворы Na-CMC-g-VI 125 (мг/см<sup>3</sup>) и Паклитаксела (10 см<sup>3</sup>) были помещены в градуированную трубку, разделенную на две секции с помощью целлюлозной мембраны, в верхней части раствор смеси, в нижней буфер. Для изучения кинетики высвобождения препарата из буферной части в течение 144 часов отбиралось по 1 мл, анализировалось с помощью спектроскопии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и N-винилимидазола с различным содержанием звеньев последнего получали радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии перекиси водорода. Инициирование протекало по окислительно-восстановительному механизму, где окислителем выступала перекись водорода, а восстановителем – пиранозные циклы КМЦ. Процесс проводили в мягких условиях, без нагревания, что, согласно литературным данным [9], должно приводить к образованию привитого сополимера. Продукты реакции выделяли трехкратным осаждением в ДМФА. Выбор осадителя обусловлен тем, что в нем растворяется Na-КМЦ и поли- и N-винилимидазол, что позволяет добиться очистки целевого продукта от побочных компонентов. Выход полученных продуктов лежит в интервале 71–79 %.

Структуру полученных продуктов подтверждали с помощью УФ- и ИК-спектроскопии. УФ-спектры водных растворов сополимеров содержат характеристические максимумы поглощения при 202 нм. Их присутствие подтверждает наличие винилимидазольных звеньев в макромолекулах, в то время как КМЦ не имеет собственного спектрального максимума. В ИК-спектрах водных растворов сополимеров Na-CMC-g-VI присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1100–1200 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям полисахаридных фрагментов, 1456 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связи C=N имидазольного цикла, 1744 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебания C=O групп Na-КМЦ, колебания углеродного скелета поливинилимидазольной цепи при 2800–2900 см<sup>-1</sup>, также присутствует широкая полоса поглощения в области 3200–3300 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям ОН-групп ассоциированных молекул воды. Составы сополимеров, определенные на основании спектральных данных, представлены в табл. 2.

Расчет эффективности процесса прививки позволил заключить, что в случае внесения небольших количеств ВИ (0.5–1.5 масс частей) практически весь мономер участвует в образовании графт-сополимера. С увеличением содержания ВИ в начальной полимеризационной смеси, и как следствие, повышением общей концентрации раствора, незначительно возрастает тенденция азолсодержащего мономера к гомополимеризации. Величины молекулярных масс привитых цепей поли-N-вини-

**Таблица 2.** Характеристика синтезированных графт-сополимеров  
 [Table 2. Characterization of the synthesized Na-CMC-g-VI copolymers]

No.	Полимеризационная смесь, Na-КМЦ:ВИ, масс. частей [Polymerization blend Na-CMC:VI, w]	ВИ в сополимере, % масс [VI in copolymer, % w]	ЭП, % [GE, %]	Привитые цепи ПВИ [PVI grafted chains]			
				$M_n$ [ $M_n$ ]	$M_w$ [ $M_w$ ]	PDI	$M_w^*$ [ $M_w^*$ ]
1	1:0.5	27	81	9 896	10 985	1.11	11 103
2	1:1	43	86	13 542	15 573	1.15	15 264
3	1:1.5	47	78	15 678	17 716	1.13	17 803
4	1:3	58	77	17 542	20 349	1.16	21 085
5	1:4	61	76	19 452	21 786	1.12	22 723
6	1:5	62	75	20 103	22 917	1.14	22 869

\* – масса, определенная статическим светорассеянием

[\* – weight determined by SLS]

лимидазола (ПВИ), определенные методами ГПХ и статического светорассеяния, хорошо согласуются между собой и возрастают с увеличением концентрации мономера в исходной полимеризационной цепи (табл. 2). Стоит отметить, привитые цепи обладают довольно малым значением индекса полидисперсности (PDI) для продуктов, полученных в условиях радикального процесса.

Хорошо известно, что азольные циклы характеризуются склонностью к кислотно-основному взаимодействию за счет электронодонорных свойств «пиридинового» атома азота и электроноакцепторных свойств ненасыщенной  $\pi$ -системы [10]. В то же время, макромолекулы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы проявляют кислотные свойства. В связи с этим целесообразно изучить свойства водных растворов синтезированных графт-сополимеров.

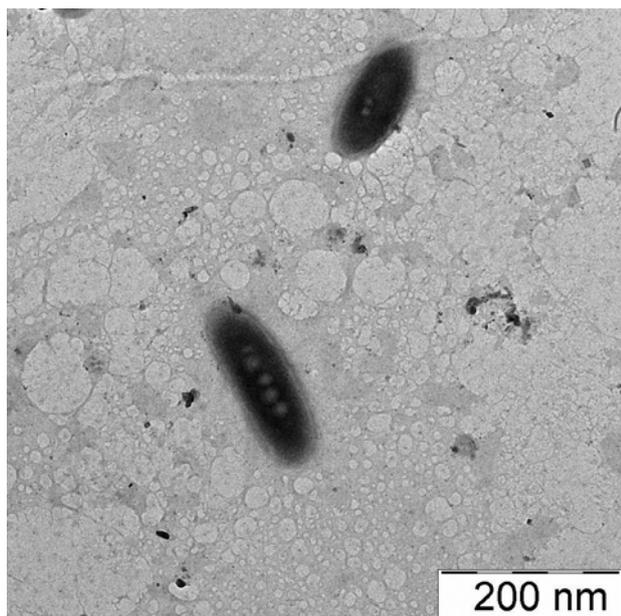
Исследование зависимости размеров частиц макромолекул сополимеров в разбавленных водных растворах от содержания звеньев ВИ в боковых це-

пях показало, что с их увеличением величина гидродинамического радиуса  $R_h$  возрастает незначительно (табл. 3). Одновременно с  $R_h$  возрастает и величина радиуса инерции  $R_g$ , что свидетельствует об увеличении размеров частиц за счет большей длины боковых звеньев ВИ. Величина отношения  $R_g/R_h$  показывает, что независимо от длины боковых цепей макромолекулярные клубки в растворе отклонены от сферической формы, что обусловлено влиянием жесткоцепным характером макромолекул КМЦ. Данные просвечивающей электронной микроскопии, представленные на рис. 1, подтверждают результаты, полученные с помощью динамического светорассеяния.

Одной из важнейших характеристик, определяющих устойчивость дисперсной системы, является величина электрокинетического потенциала. Из табл. 3 видно, что макромолекулярные клубки синтезированных сополимеров характеризуются совокупным отрицательным зарядом ( $\zeta$ -потенциалом). С увеличением содержания звеньев ВИ в со-

**Таблица 3.** Свойства водных растворов сополимеров Na-CMC-g-VI  
 [Table 3. Properties of the water solutions of the Na-CMC-g-VI copolymers]

No	Содержание ВИ в сополимере, % масс. [VI in the copolymer, % w]	$R_h$ , нм [ $R_h$ , nm]	$R_g$ , нм [ $R_g$ , nm]	$R_g/R_h$	pH	$\zeta$ , мВ [ $\zeta$ , mV]	$m_e$ , мкммсм/Вс [ $m_e$ , $\mu\text{mcm/Vs}$ ]
1	27	120	178	1.48	6.86	-45.1	-3.312
2	43	130	190	1.46	6.42	-30.8	-2.315
3	47	141	210	1.49	6.40	-17.2	-1.350
4	58	148	222	1.50	6.35	-13.1	-1.308
5	61	149	219	1.47	6.35	-10.2	-1.241
6	62	152	225	1.48	6.33	-9.6	-1.187

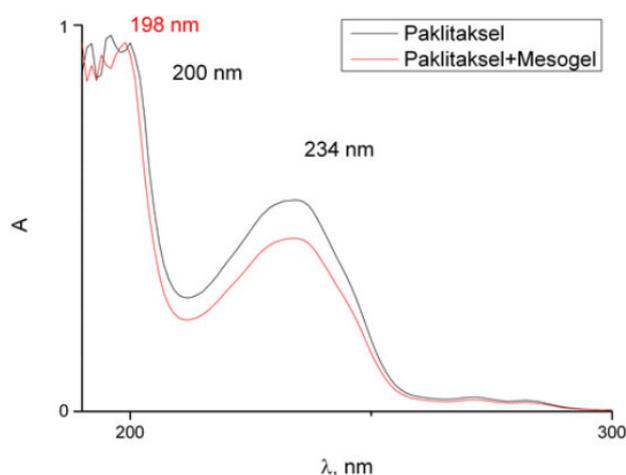


**Рис. 1.** ПЭМ-изображение частиц сополимера (62 % масс ВИ)  
 [Fig. 1. The TEM image of the copolymer particles (62 % w VI)]

полимере величина отрицательного заряда снижается, что объясняется компенсацией отрицательного заряда карбоксильных групп КМЦ положительно заряженными звеньями ВИ. На это же указывает значение объемной плотности заряда  $m_e$ , которое снижается с увеличением содержания звеньев ВИ. Следует отметить, что при содержании звеньев ВИ 27 и 43 % масс растворы сополимеров относятся к сильно заряженным золям, а остальные – к слабо заряженным. Величины рН растворов сополимеров близки к нейтральному значению и лежат в интервале 6.33–6.86.

Паклитаксел — цитостатик широкого действия, используемый для противораковой терапии. Стоит отметить, что Паклитаксел гидрофобное вещество, для его инфузионного введения требуется создание лекарственных форм с поверхностными веществами, обеспечивающими его гидрофилизацию. Для эксперимента была использована коммерческая форма препарата Паклитаксел с этанолом и макрогол глицерилрицинолеат. Для отделения от этих веществ смесь Паклитаксела с Na-СМС-g-VI была диализована против дистиллированной воды.

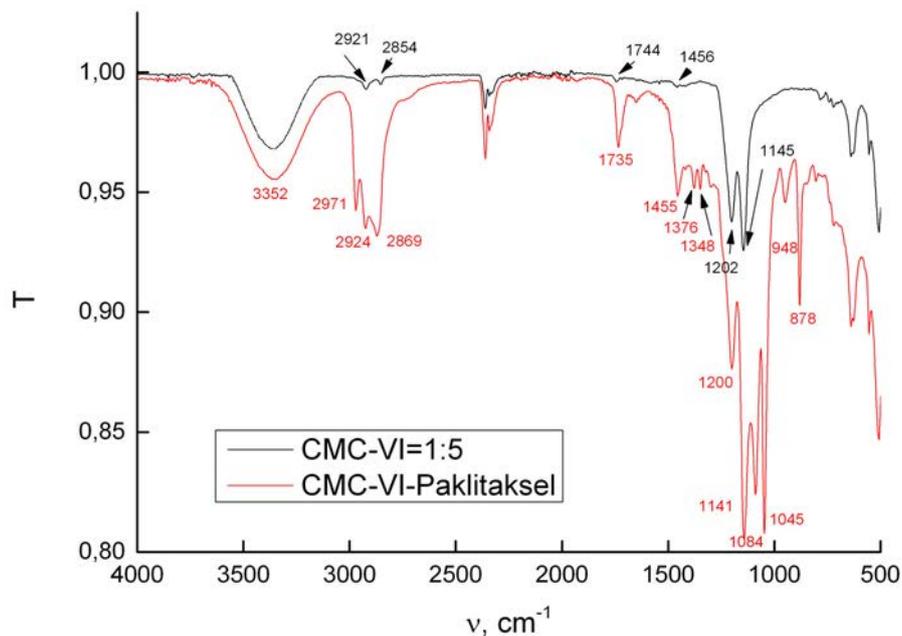
На рис. 2 представлены УФ спектры водного раствора Паклитаксела и его смеси с раствором Na-СМС-g-VI. Спектр противоопухолевого препарата содержит максимумы при 234 и 200 нм. Эти же максимумы светопоглощения присутствуют и в УФ спектре смеси, причем изменений в их положении



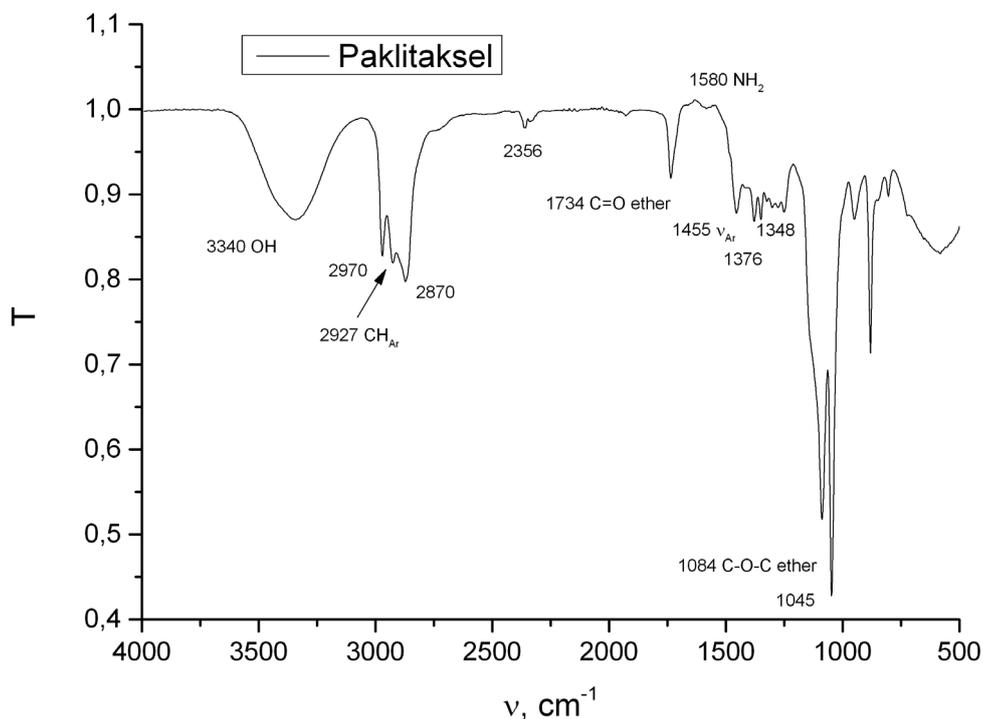
**Рис. 2.** УФ-спектры водных растворов Паклитаксела и сополимера  
 [Fig. 2. UV spectra of Ptx and copolymer aqueous solutions]

практически не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания между Паклитакселем и сополимером.

В ИК спектре водного раствора сополимера Na-СМС-g-VI (62 % VI) (рис. 3) присутствуют характерные полосы поглощения в области 1100–1200  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям полисахаридных фрагментов, 1456  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связи  $\text{-C=N-}$  имидазольного цикла, 1744  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{>C=O}$ -групп КМЦ, колебания углеродного скелета поливинилимидазольной цепи при 2800–2900  $\text{см}^{-1}$ , также присутствует широкая полоса поглощения в области 3200–3300  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям ОН-групп ассоциированных молекул воды. В ИК спектре Паклитаксела (рис. 4) содержатся полосы поглощения валентных колебаний эпокси-групп в области 1084  $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания ароматических колец и их СН-групп при 1348–1455  $\text{см}^{-1}$  и 2870–2970  $\text{см}^{-1}$ , 1580  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям вторичной амино-группы, интенсивная полоса поглощения при 1734  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\text{>C=O}$ -групп, и широкая полоса поглощения в области 3300  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям ОН-групп водного раствора препарата. В спектре их смеси (рис. 3) присутствуют описанные выше полосы поглощения, их смещения практически не наблюдается. Только в случае полос поглощения при 744  $\text{см}^{-1}$ , 1456  $\text{см}^{-1}$ , и 2800–2900  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются незначительные смещения. Это свидетельствует о дестабилизации ассоциации макромолекул КМЦ в водных растворах за счет внедрения молекул Паклитаксела, а также об



**Рис. 3.** ИК-спектр смеси сополимера с Паклитакселем  
 [Fig. 3. FTIR spectrum of Ptx and copolymer mixture]



**Рис. 4.** ИК-спектр Паклитаксела  
 [Fig. 4. FTIR spectrum of Ptx]

разовании ассоциата между полимерной матрицей и молекулами препарата посредством притяжения между частично отрицательно заряженными карбоксильными группами препарата и азольными кольцами полимера, а также гидрофобных и стековых взаимодействиях. Данные ПЭМ (рис. 5) также подтверждают ассоциацию сополимера и Паклитаксела и сильный вклад гидрофобных взаимодействий в процесс комплексообразования.

Изучение кинетики высвобождения проводилось в буферных растворах при pH = 5.5 и 6.8, при температуре 38 °С. Для изучения были выбраны графт-сополимеры с максимальным (62 %) и минимальным (27 %) количеством ВИ в цепи. Кривые высвобождения паклитаксела представлены на рис. 6а и 6б. Как видно из графиков, увеличение pH не имеет значительного влияния на процесс высвобождения препарата. В обоих случаях практически полное высвобождение Паклитаксела происходит в течение 144 часов. Высвобождение препарата происходит быстрее в случае использования Na-СМС-g-VI (27 % VI). Это объясняется влиянием стерического фактора на высвобождение из комплекса Паклитаксела с графт-сополимером с максимальным содержанием ВИ в цепи.

Для определения механизма высвобождения Паклитаксела из комплекса для сополимера с массовым содержанием ВИ 27 % и pH 5.5 были применены различные кинетические математические модели, такие как модель нулевого порядка, модель первого порядка и модель Корсмейера-Пеппаса (Korsemeyer-Peppas).

Модель нулевого порядка описывается уравнением:

$$q_t = q_0 + k_0 t,$$

где  $q_t$  – количество высвободившегося препарата во время  $t$ ,  $q_0$  – начальное количество препарата в среде (обычно = 0),  $k_0$  – константа скорости высвобождения нулевого порядка.

Модель первого порядка имеет следующий вид:

$$\ln(q_t) = \ln(q_0) - k_1 t,$$

где  $q_t$  – количество высвободившегося препарата во время  $t$ ,  $q_0$  – начальное количество препарата в среде (обычно = 0),  $k_1$  – константа скорости высвобождения первого порядка.

Модель Корсмейера-Пеппаса:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = k_{KP} t^n,$$

где  $q_t$  – количество высвободившегося препарата во время  $t$ ,  $q_\infty$  – равновесная концентрация высво-

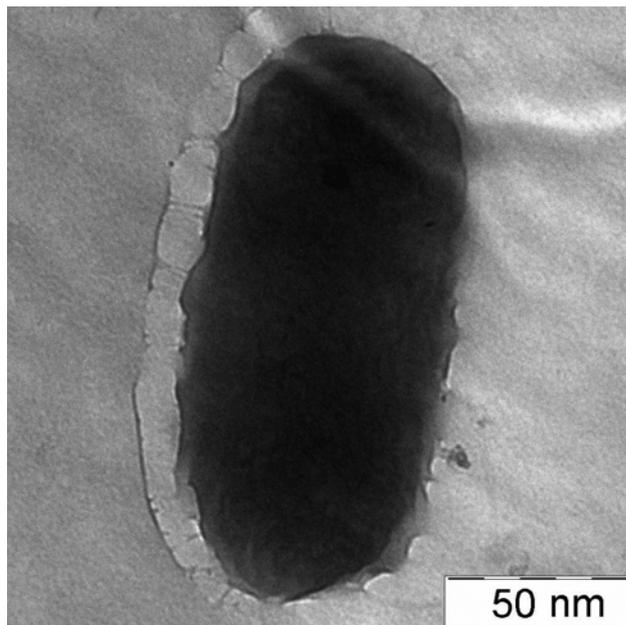


Рис. 5. ПЭМ изображение смеси сополимера с Паклитакселом

[Fig. 5. TEM image of the Ptx-copolymer blend]

бодившегося вещества.  $k_{KP}$  – константа скорости Корсмейера-Пеппаса,  $n$  – кинетическая характеристика, определяющая механизм высвобождения вещества. При  $n \leq 0.45$  высвобождение происходит согласно закону Фика, при  $0.45 < n < 1$  процесс высвобождения не подчиняется закону Фика [11].

Кинетические параметры процесса высвобождения определены с помощью графических зависимостей, представленных на рис 6. В табл. 4 представлены численные значения параметров для всех кинетических моделей в случае высвобождения из сополимера, содержащего 27 % масс ВИ при pH = 5.5. Как видно из представленных данных, наиболее подходящей для описания процесса является кинетическая модель Корсмейера-Пеппаса (рис. 7). Из величины константы  $n$  можно сделать вывод, что высвобождение не подчиняется законам Фика. Механизм может быть связан с процессом пластификации поверхности полимерных частиц, в результате чего происходит релаксация макроцепей, позволяющая высвободить препарат [12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены графт-сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с N-винилимидазолом. Установлено, что в водном рас-

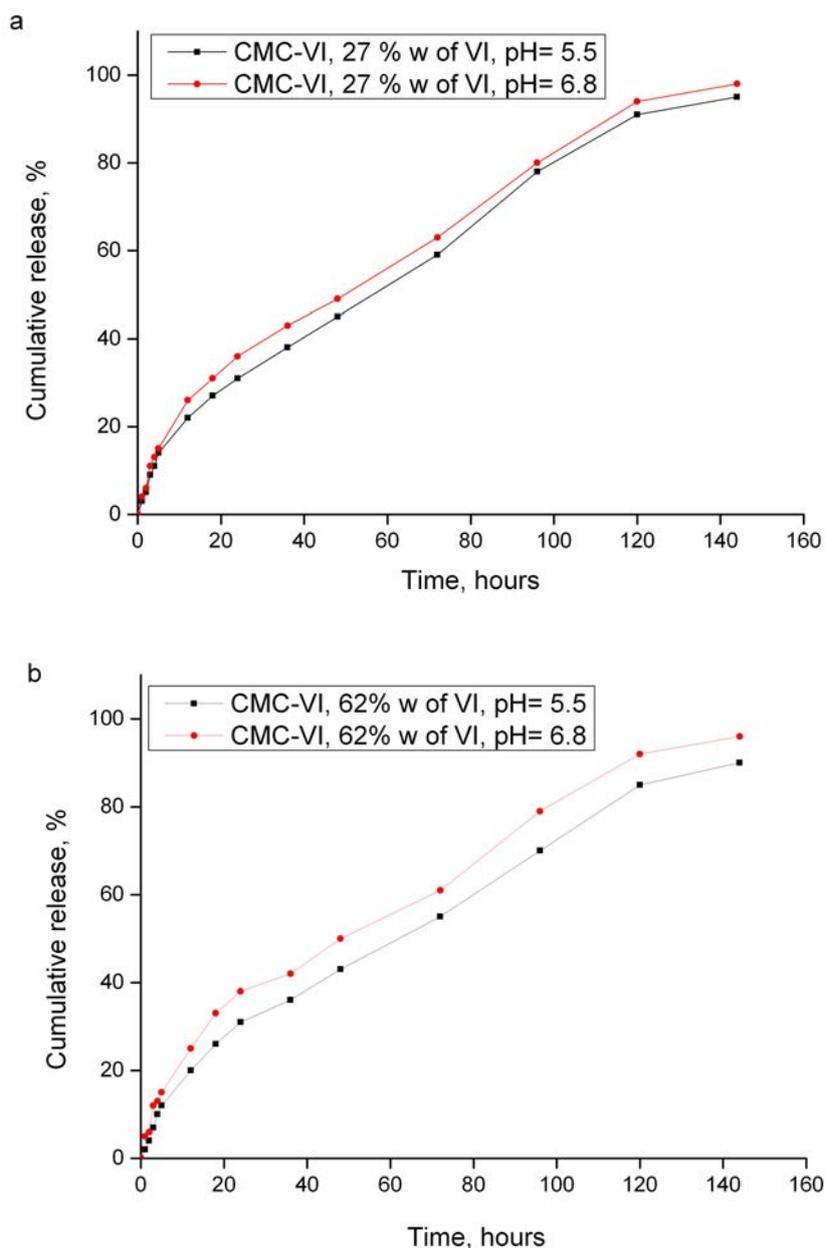


Рис. 6. Кривые высвобождения Паклитаксела из комплекса с сополимером  
[Fig. 6. Release curves of Ptx]

Таблица 4. Кинетические параметры высвобождения Паклитаксела из ассоциата с сополимером Na-СМС-g-VI с содержанием ВИ 27 % масс при pH 5.5  
[Table 4. Kinetic parameters of Ptx release from Na-CMC-g-VI copolymers with 27 % w of VI at pH 5.5]

Модель [Model]	$k$	$R^2$	$n$
Нулевой порядок [Zero order]	0.6249	0.9656	–
Первый порядок [First order]	1.0623	0.6856	–
Корсмейера–Пеппаса [Korsmeyer–Peppas model]	0.1215	0.9839	0.6584

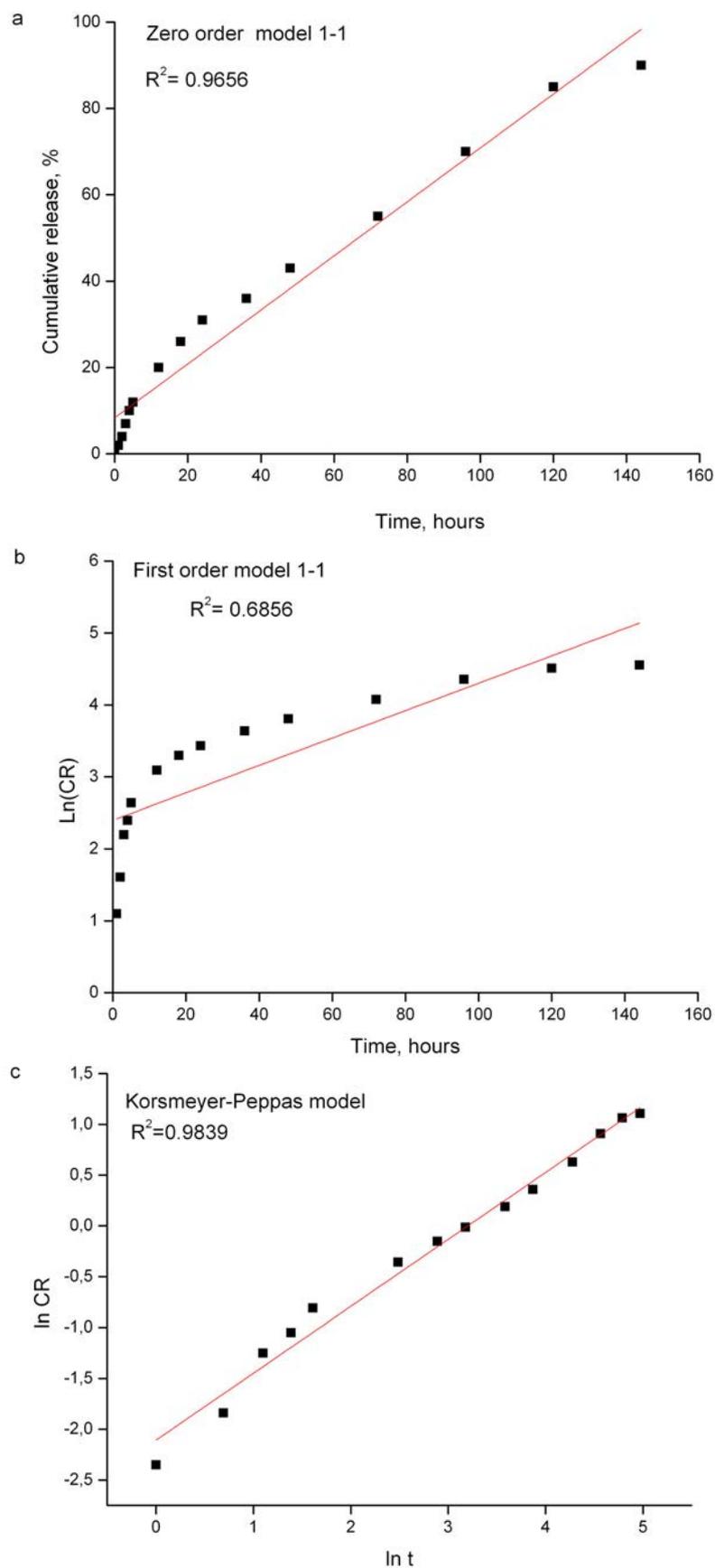


Рис. 7. Кинетические модели процесса высвобождения  
 [Fig. 7. Kinetic release models]

творе частицы сополимеров имеют несферическую форму и отрицательное значение электрокинетического потенциала. Изучение взаимодействия Паклитаксела с сополимерами в водном растворе позволило установить, что между ними не происходит химического взаимодействия, однако, происходит образование ассоциата за счет физических сил. Кинетика высвобождения препарата из его ассоциата изучена в условиях *in vitro* в диапазоне pH 5.5–6.8. Найдено, что величина pH в этих пределах не оказывает значительного влияния на скорость процесса, а процесс высвобождения описывается кинетической моделью Корсмейра-Пеппаса и не подчиняется законам Фика.

*Данные ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, лазерного доплеровского микроэлектрофореза получены на оборудовании Центра коллективного пользования научного оборудования ВГУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhattacharya S. N., Misra B. N. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 13, pp. 768–769. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002
2. Madruga E. L. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, vol. 27, pp. 1879–1924. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00023-0
3. Oh J., Drumright R., Siegwart D., Matyjaszewski K. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, vol. 33, pp. 448–477. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002
4. Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Ostankova I. V. *Polym. Bull.*, 2018, vol. 75, pp. 1237–1251. DOI: 10.1007/s00289-017-2091-2
5. Shin Y. M., Lim K. S., Jeong S. I., et al. *Macromol. Res.*, 2009, vol. 17, pp. 1039–1042. DOI: 10.1007/BF03218654
6. Ren P., Wu Y., Guo W., et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2013, vol. 31, pp. 285–293. DOI: 10.1007/s10118-013-1216-9
7. Worzakowska M. J. *Polym. Environ.*, 2018, vol. 26, pp. 1613–1624. DOI: 10.1007/s10924-017-1062-x
8. Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V. *Colloid. Polym. Sci.*, 2016, vol. 294, pp. 889–899. DOI: 10.1007/s00396-016-3843-5
9. Genç F, Uzun C, Güven O. *Polym. Bull.*, 2016, vol. 73, pp. 179–190. DOI: 10.1007/s00289-015-1479-0
10. Jakubiak-Marcinkowska A., Legan M., Jeziarska J. *J Polym Res*, 2013, vol. 20, pp 317–328. DOI: 10.1007/s10965-013-0317-z
11. Korsmeyer R. W., Gurny R., Doelker E. M., Buri P., Peppas N. A. *Int. J. Pharm.*, 1983, vol. 15, pp. 25–35. DOI: 10.1016/0378-5173(83)90064-9
12. Llabot J. M., Manzo R. H., Allemanni D. A. *Int J Pharm*, 2004, vol. 276, pp. 59–66. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2004.02.006

## SYNTHESIS OF THE CARBOXYMETHYL CELLULOSE AND *N*-VINYLMIDAZOLE GRAFT-COPOLYMERS AND RELEASE INVESTIGATION OF ANTITUMOR DRUG *PACLITAXEL* FROM THE COPOLYMER ASSOCIATE

© 2018 V. A. Kuznetsov, M. S. Lavlinskaya, A. V. Sorokin D. V. Bykovskiy

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia  
e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com

Received 24.07.2018

**Abstract.** The goal of this work is synthesis of the sodium salt of carboxymethyl cellulose (Na-CMC) and *N*-vinylimidazole (VI) graft-copolymers (Na-CMC-*g*-VI), researching of the interaction between Na-CMC-*g*-VI and antitumor drug *Paclitaxel* (Ptx), and release kinetics investigation of the latter from it copolymer associate. Na-CMC-*g*-VI water-soluble copolymers were obtained by free radical solvent copolymerization in a presence of hydrogen peroxide initiator. The structure of the synthesized copolymers was confirmed by FTIR. Properties of aqueous solutions of the Na-CMC-*g*-VI copolymers were researched via dynamic light scattering, transmission electron microscopy (TEM), and zeta-measurement. Found that copolymer particles in the solutions are non-spheric macrochain agglomerates with hydrodynamics radii in a range 120–152 nm (Fig. 1), and their surface possesses cumulative negative charge. Interaction between Na-CMC-*g*-VI copolymers and Ptx was researched via UV spectroscopy (Fig. 2), FTIR (Fig. 3–4), and TEM (Fig. 5). Established that associate formation occurs by physical binding by hydrophobic and stacking interactions. In addition, carbonyl groups of Ptx and

imidazole cycles of VI grafted chain takes part in the interactions. Ptx release kinetics was researched by *in vitro* mode in a range of pH values 5.5–6.8 at 38 °C. Changes of the pH values in the described region slightly effect on the release rate (Fig. 6). Different kinetic models were applied to describe the Ptx release process (Fig. 7). Found that Korsmeyer-Peppas kinetic model is the most appropriate model for researching systems, and release process characterized by «non-Fickian» diffusion. To sum up, Na-CMC-g-VI copolymers were synthesized, and their interaction with Ptx in aqueous solutions, as well as release kinetics of the latter from copolymer associate were investigated.

**Keywords:** graft copolymers, release kinetics, Paclitaxel.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/576>

## ACKNOWLEDGMENTS

*FTIR, TEM, zeta-potential data were obtained with use of equipment of Center of collective usage of scientific equipment of Voronezh State University.*

## REFERENCES

1. Bhattacharya S. N., Misra B. N. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 13, pp. 768–769. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002
2. Madruga E. L. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, vol. 27, pp. 1879–1924. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00023-0
3. Oh J., Drumright R., Siegwart D., Matyjaszewski K. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, vol. 33, pp. 448–477. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002
4. Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Ostankova I. V. *Polym. Bull.*, 2018, vol. 75, pp. 1237–1251. DOI: 10.1007/s00289-017-2091-2
5. Shin Y. M., Lim K. S., Jeong S. I., et al. *Macromol. Res.*, 2009, vol. 17, pp. 1039–1042. DOI: 10.1007/BF03218654
6. Ren P., Wu Y., Guo W., et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2013, vol. 31, pp. 285–293. DOI: 10.1007/s10118-013-1216-9
7. Worzakowska M. J. *Polym. Environ.*, 2018, vol. 26, pp. 1613–1624. DOI: 10.1007/s10924-017-1062-x
8. Kuznetsov V. A., Kushchev P. O., Blagodatskikh I. V. *Colloid. Polym. Sci.*, 2016, vol. 294, pp. 889–899. DOI: 10.1007/s00396-016-3843-5
9. Genç F, Uzun C, Güven O. *Polym. Bull.*, 2016, vol. 73, pp. 179–190. DOI: 10.1007/s00289-015-1479-0
10. Jakubiak-Marcinkowska A., Legan M., Jezierska J. *J Polym Res*, 2013, vol. 20, pp 317–328. DOI: 10.1007/s10965-013-0317-z
11. Korsmeyer R. W., Gurny R., Doelker E. M., Buri P., Peppas N. A. *Int. J. Pharm.*, 1983, vol. 15, pp. 25–35. DOI: 10.1016/0378-5173(83)90064-9
12. Llabot J. M., Manzo R. H., Allemandi D. A. *Int J Pharm*, 2004, vol. 276, pp. 59–66. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2004.02.006

*Кузнецов Вячеслав Алексеевич* – д. х. н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(920) 4523733; e-mail: [dr.v.kuznetsov@gmail.com](mailto:dr.v.kuznetsov@gmail.com)

*Лавлинская Мария Сергеевна* – к. х. н., м. н. с. базовой кафедры ЭФКО «Молекулярная биотехнология», Воронежский государственный университет; тел.: +7(950) 7585216; e-mail: [maria.lavlinskaya@gmail.com](mailto:maria.lavlinskaya@gmail.com)

*Сорокин Андрей Викторович* – магистрант второго года обучения кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет

*Быковский Дмитрий Владимирович* – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 8713126, e-mail: [nasredinne@mail.ru](mailto:nasredinne@mail.ru)

*Vyacheslav A. Kuznetsov* – Dr. Sci. (Chem.), Professor of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7(920) 4523733; e-mail: [dr.v.kuznetsov@gmail.com](mailto:dr.v.kuznetsov@gmail.com)

*Maria S. Lavlinskaya* – Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher of Molecular Biotechnology Department, Voronezh State University; tel.: +7(950) 7585216; e-mail: [maria.lavlinskaya@gmail.com](mailto:maria.lavlinskaya@gmail.com)

*Andrey V. Sorokin* – master student of the second year education of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University

*Dmitriy V. Bykovskiy* – post-graduate student of Macromolecules Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7(951) 8713126, e-mail: [nasredinne@mail.ru](mailto:nasredinne@mail.ru)

## РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА С ИНТЕГРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ ДЛЯ ФОТОНИКИ

© 2018 С. В. Кузнецов<sup>1</sup>, В. С. Седов<sup>1</sup>, А. К. Мартыанов<sup>1</sup>, В. Ю. Пройдакова<sup>1</sup>, В. Г. Ральченко<sup>1</sup>, С. Х. Батыгов<sup>1</sup>, В. В. Воронов<sup>1</sup>, А. Д. Япрынцев<sup>2</sup>, В. К. Иванов<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>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, 119991 Москва, Россия  
e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2018

**Аннотация.** Разработаны люминесцентные алмазные композиты с интегрированными наночастицами  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ , обладающие высокоинтенсивной узкополосной рентгенолюминесценцией на длине волны 612 нм. Отмечена концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от содержания частиц. Использование нанопорошков  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$  позволило получить интенсивную рентгенолюминесценцию с более высоким соотношением сигнал/шум, нежели было достигнуто ранее.

**Ключевые слова:** фторид натрия-гадолиния, поликристаллический алмаз, рентгенолюминесцентные композиты.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/579>

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается стремительный рост интереса к созданию композитных углеродных материалов, которые обладают улучшенными физико-химическими характеристиками. К ним относятся нанокристаллическая и нанофибриллярная целлюлоза с наночастицами [1–3] и пленки поликристаллических алмазов с наночастицами [4, 5]. Композиты на основе целлюлозы исследуются широко, в то время как композиты на основе алмаза остаются практически неисследованными, несмотря на широкий круг перспективных применений в качестве биометок (bio-labeling) [6] и люминесцентных экранов [7, 8]. Переход к композитным алмазным материалам обусловлен тем, что созданные к настоящему времени люминесцентные алмазы основаны на небольшом количестве типов оптических центров: азот-вакансия (NV) [9], кремний-вакансия (SiV) [10], германий-вакансия (GeV) [11, 12], хром- или никель-вакансия [13]. Для расширения спектрального диапазона люминесценции были предприняты успешные попытки внедрения оксида [3] и фторида [4] европия в поликристаллический алмаз. Это позволяет применять хорошо известные спектрально-люминесцентные

характеристики редкоземельных ионов для прогнозирования люминесценции требуемого спектрального диапазона. Несмотря на продемонстрированный успех [3, 4], соотношение сигнал/шум в таких материалах было низким. Использование европия неслучайно, т.к. для него определены характерные полосы поглощения и люминесценции, ответственные за различные валентные состояния: 2+ и 3+, а также определены группы симметрии для различных электронных переходов. Для увеличения интенсивности люминесценции более перспективным представляется использование не индивидуальных соединений, а легированных матриц, позволяющих эффективно преобразовывать энергию накачки. Наиболее исследуемыми люминесцентными фторидными матрицами являются низкотемпературные модификации  $\text{NaGdF}_4$  и  $\text{NaYF}_4$  с гексагональной структурой [14, 15] (высокотемпературные модификации с кубической флюоритовой структурой обладают в разы меньшими величинами квантового выхода люминесценции).

Существуют различные способы синтеза  $\text{NaRF}_4$  (R – редкоземельные элементы): соосаждение из водных растворов [16], гидро- и сольвотермальные способы синтеза [17]. Явным преимущест-

вом безводных методов синтеза является возможность получения порошков фторидов, не содержащих гидроксил-ионы в кристаллической структуре. Анализ литературы показал, что  $\text{NaGdF}_4$  является оптимальной матрицей, т.к. имеет сопоставимый с  $\text{NaYF}_4$  квантовый выход люминесценции, синтезируется при более низких температурах и более склонен к образованию гексагональной модификации. Целью представленной работы являлось получение композитов на основе алмаз- $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  и изучение их люминесцентных характеристик.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовали ацетаты гадолиния (4-водный) и европия (3-водный) марки «99.99» производства ООО «ЛАНХИТ», олеиновую кислоту марки ч. производства ВЕКТОН, 1-октадецен марки ч. производства ВЕКТОН, гидроксид натрия марки х.ч. производства Химмед, фторид аммония марки ч. производства ХИММЕД, метанол марки ос.ч. производства Химмед, хлороформ марки х.ч. производства Химмед, 96 % технический этанол.

Наночастицы  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  (5 мол.%) были синтезированы сольвотермальным способом в высококипящих жидкостях. В трехгорлую колбу объемом 250 мл с обратным холодильником помещали ацетаты гадолиния и европия, олеиновую кислоту и ок-

тадецен-1. Реакционную смесь нагревали до  $130^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона при перемешивании до полного растворения исходных реагентов, далее удаляли воду и уксусную кислоту в вакууме. Затем охлаждали реакцию смесь до комнатной температуры и добавляли к ней растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  в метаноле. Реакционную смесь нагревали до температуры  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение одного часа, затем нагревали до  $290^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 1.5 часов и охлаждали до комнатной температуры. Осадок наночастиц получали центрифугированием (Eppendorf 5804, 6500 об/мин, 5 минут). Полученные наночастицы трижды последовательно диспергировали в хлороформе, затем в спирте. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Расчет параметров решетки проводили в программе Powder 2.0. На рис. 1 представлена типичная рентгенограмма полученных порошков. Дополнительных пиков не обнаружено, что свидетельствует о получении однофазного твердого раствора  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ . Были рассчитаны параметры решетки:  $a = 6.040(2)$ ,  $c = 3.596(2)$  Å, которые близки данным карточки JCPDS 27-0699 для низкотемпературной модификации  $\beta\text{-NaGdF}_4$  ( $a = 6.020$ ,  $c = 3.601$  Å). Отклонение параметров решетки связано с образованием твердого раствора  $\text{NaGd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{F}_4$ . Кристаллический радиус гадолиния (1.193 Å) меньше, чем у европия (1.206 Å) [18], в связи с чем увеличение па-

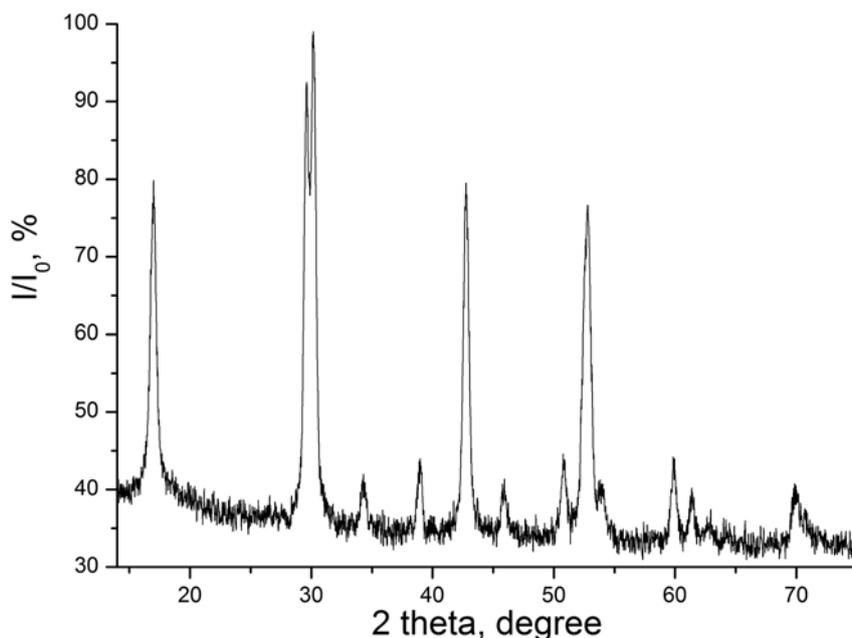


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$   
[Fig. 1. XRD patterns of  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  samples]

раметра решетки ( $a$ ) при легировании европием вполне естественно. Морфология и размер частиц были оценены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Средний размер сферических частиц составлял около 31 нм (рис. 2).

Полученные частицы  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  были диспергированы посредством ультразвука в диметилсульфоксиде (DMSO) в течение 30 мин для получения суспензий с концентрацией 65 и 32 мг/мл. В качестве подложек для осаждения алмазных плёнок использовали полированные пластины монокристаллического кремния (100) размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. До нанесения  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  подложки подвергали ультразвуковой обработке в суспензии наноалмазного порошка (размер частиц 20 нм) в DMSO с концентрацией 0.2 мг/мл, в результате чего на поверхности подложки образовывался слой алмазных зародышей с плотностью более  $10^{10}$  частиц/см<sup>2</sup>. Затем производился синтез алмазных плёнок в СВЧ плазме в плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт), в газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  при общем расходе газа 500 станд. см<sup>3</sup>/мин, давление в камере 55 Торр, и СВЧ мощности 3.4 кВт. Концентрация метана составляла 6 % от суммарного газового потока, температура подложек измерялась двухлучевым пирометром Micron M770 и поддерживалась на уровне 850 °С. Толщина всех синтезированных алмазных плёнок была одинаковой и составляла 2 мкм.

На полученные алмазные плёнки наносили ранее приготовленные суспензии  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  с концентрацией 32 мг/мл в количестве 1, 2 и 3 капли по 0.10 мл (образцы обозначены как 1, 2 и 3 соответственно) с последовательной сушкой каждой капли при температуре 120 °С в течение 15 минут в сушильном шкафу. Также была изготовлена 1 плёнка с 1 каплей суспензии с концентрацией 65 мг/мл, образец обозначен номером 4. В результате на поверхности алмазных плёнок образовывался слой с различной концентрацией частиц  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ .

На каждый образец поверх слоя частиц  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  последовательно наносили по 2 капли по 0.10 мл суспензии наноалмазного порошка (размер частиц 50 нм, Tomei Diamond, Япония) в спирте с концентрацией 0.5 мг/мл. Затем производили повторный плазмохимический синтез алмазных плёнок из СВЧ плазмы  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  в течение 2.5 часов. Температура подложек во время синтеза составляла 750 °С при давлении 45 Торр и мощности 2.75 кВт. Остальные параметры синтеза алмазных покрытий оставались без изменения. Скорость роста поликри-

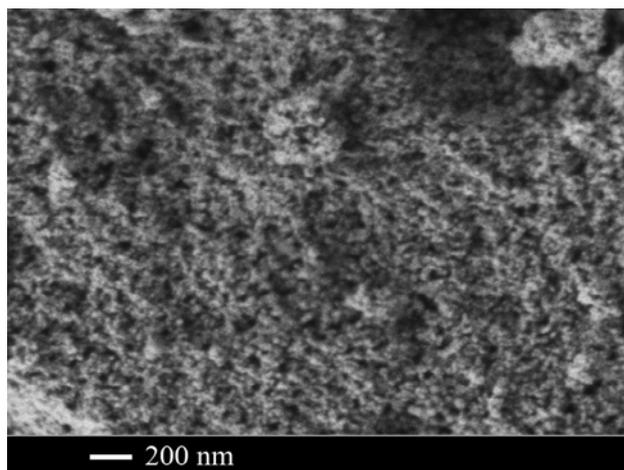
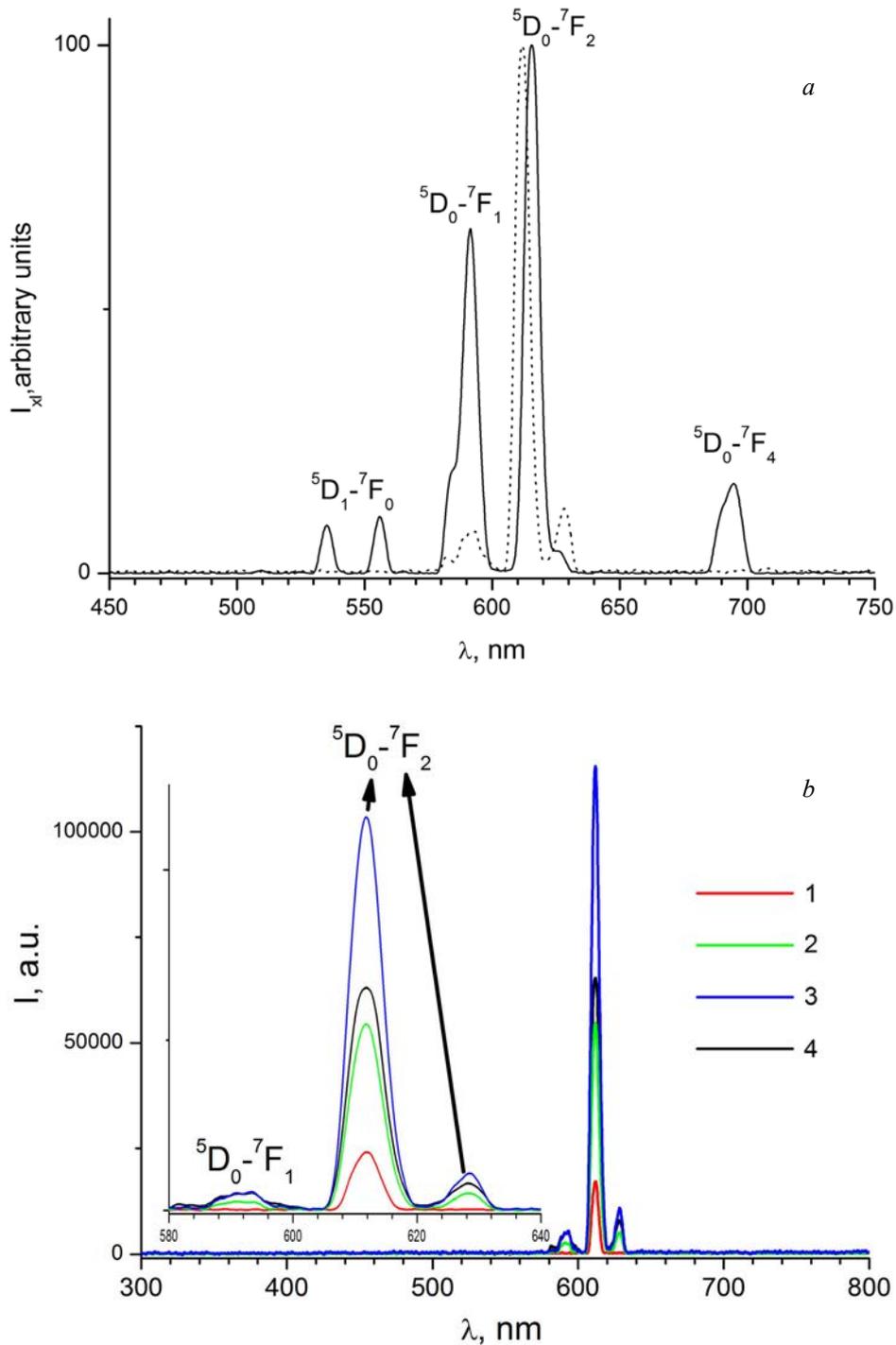


Рис. 2. Микрофотография образца  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$   
[Fig. 2. SEM image of  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  samples]

сталлического алмаза измеряли лазерной интерферометрией по методу [19], заключающимся в измерении осцилляции интенсивности отраженного от системы пленка-подложка луча полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм, и составила  $\sim 1.8$  мкм/ч.

В результате были получены композитные пленки, состоящие из поликристаллического алмаза с интегрированными наночастицами  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ . Спектры рентгенолюминесценции исходного порошка и пленок были получены с использованием излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом при напряжении 40 кВ и токе 35 мА. Регистрация сигнала осуществлялась миниспектрометром FSD-10. Полученные спектры показаны на рис. 3. Соотношение сигнал/шум в композитных пленках выше, чем в предшествующих работах [3, 4].

В спектре рентгенолюминесценции исходного порошка (рис. 3а, сплошная линия) присутствуют полосы люминесценции, соответствующие переходам  ${}^5\text{D}_1 - {}^7\text{F}_0$  (535, 556 нм),  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  (583, 591 нм),  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (616, 626 нм) и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$  (694 нм). Присутствие переходов с  ${}^5\text{D}_1$  обусловлено сравнительно низкой скоростью безызлучательной релаксации с  ${}^5\text{D}_1$  на  ${}^5\text{D}_0$ , что может быть связано с низкой энергией фононов в  $\text{NaGdF}_4$ . В спектрах люминесценции пленок (рис. 3, пунктирная линия) отсутствуют переходы с  ${}^5\text{D}_1$  и переходы  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ , кроме того изменилось соотношение интенсивностей линий между переходами  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ . В пленке интенсивность вынужденного электрического дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  по отношению к интенсивности магнитного дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  значительно больше, чем в исходном порошке, что указывает на понижение локальной симметрии окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при



**Рис. 3.** Спектры рентгенолюминесценции: *a*) исходного порошка  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  (сплошная линия) и порошка  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  в алмазной пленке (пунктирная линия – образец № 3); *b*) пленок с различной суммарной концентрацией дисперсий (1 – 1 капля дисперсии 32 мг/мл, 2 – 2 капли дисперсии 32 мг/мл, 3 – 3 капли дисперсии 32 мг/мл, 4 – 1 капля дисперсии 65 мг/мл)

[**Fig. 3.** X-ray luminescence spectra: *a*) initial powder  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  (solid line) and  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  powder in a diamond film (dotted line, sample 3); *b*) films with different total concentration of dispersions (1 – 1 drop of dispersion 32 mg/ml, 2 – 2 drops of dispersion 32 mg/ml, 3 – 3 drops of dispersion 32 mg/ml, 4 – 1 drop of dispersion 65 mg/ml)]

осаждении пленки. Кроме того, в пленке заметно изменились положения и интенсивности отдельных линий в переходе  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , в частности, наиболее интенсивная линия этого перехода сместилась с 616 до 612 нм, что также указывает на изменение структуры  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$  при осаждении пленки. На рис. 3b представлены спектры рентгенолюминесценции пленок с различным количеством нанесенных капель дисперсии. Наиболее интенсивной люминесценцией обладает образец, приготовленный с использованием трех капель дисперсии с суммарной концентрацией нанесенных частиц 96 мг/мл. Образец с суммарной концентрацией 65 мг/мл (1 капля дисперсии) немного превосходит по интенсивности образец с суммарной концентрацией 64 мг/мл (2 капли дисперсии). Наименьшая интенсивность зафиксирована для образца с суммарной концентрацией 32 мг/мл (1 капля дисперсии). Таким образом, наблюдается концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от количества нанесенной дисперсии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны люминесцентные алмазные композиты, обладающие высокоинтенсивной узкополосной люминесценцией на длине волны 612 нм с шириной пика на полувысоте 6.2 нм. Отмечена концентрационная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от количества нанесенных частиц дисперсий. Использование нанопорошков  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$  вместо оксида европия [3] и фторида европия [4] позволило получить высокоинтенсивную люминесценцию с более высоким соотношением сигнал/шум, чем в предшествующих работах [3, 4]. Впервые показана возможность применения люминесцентного композита алмаз-фторид в качестве люминесцентных рентгеновских экранов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-29-11784-офи.*

*Результаты получены с использованием оборудования центров коллективного пользования ИОФ РАН и ИОНХ РАН.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golmohammadi H., Morales-Narváez E., Naghdi T., Merkoçi A. // *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 5426–5446. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01170
2. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Lyapin A. A., Ryabochkina P. A., Chernov M. V., Mayakova M. N., Pominova D. V., Uvarov O. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Pynenkov A. A., Nishchev K. N. // *J. Fluor. Chem.*, 2017, vol. 202, pp. 9–18. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.08.012
3. Miao M., Zhao J., Feng X., Cao Y., Cao S., Zhao Y., Ge X., Sun L., Shi L., Fang J. // *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. C 3, pp. 2511–2517. DOI: 10.1039/c4tc02622e
4. Magyar A., Hu W., Shanley T., et al. // *Nature Comm.*, 2014, vol. 5, Article number: 3523, DOI: 10.1038/ncomms4523
5. Sedov V. S., Kuznetsov S. V., Ralchenko V. G., Mayakova M. N., Krivobok V. S., Savin S. S., Martyanov A. K., Romanishkin I. D., Khomich A. A., Fedorov P. P., Konov V. I. // *Diam. Relat. Mater.*, 2017, vol. 72, pp. 47–52. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.12.022
6. Bokarev A. N., Plastun I. L. // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.*, 2018, vol. 9 (3), pp. 370–377. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-370-377
7. Kudo T., Takahashi S., Nariyama N., Hirono T., Tachibana T., Kitamura H. // *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, vol. 77, pp. 123105. DOI: 10.1063/1.2403843
8. Degenhardt M., Aprigliano G., Schulte-Schrepping H., Hahn U., Grabosch H.-J., Wörner E. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, vol. 425, pp. 192022. DOI: 10.1088/1742-6596/425/19/192022
9. Schirhagl R., Chang K., Loretz M., Degen C. L. // *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2014, vol. 65, pp. 83–105. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659
10. Bolshakov A., Ralchenko V., Sedov V., et al. // *Phys. Status Solidi (a)*, 2015, vol. 212.11, pp. 2525–2532. DOI: 10.1002/pssa.201532174
11. Ralchenko V. G., Sedov V. S., Khomich A. A., Krivobok V. S., Nikolaev S. N., Savin S. S., Vlasov I. I., Konov V. I. // *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2015, vol. 42, pp. 165–168. DOI: 10.3103/s1068335615060020
12. Ekimov E. A., Lyapin S. G., Boldyrev K. N., Kondrin M. V., Khmel'nitskiy R., Gavva V. A., Kotereva T. V., Popova M. N. // *JETP Lett.*, 2015, vol. 102, pp. 701–706. DOI: 10.1134/s0021364015230034
13. Aharonovich I., Castelletto S., Johnson B. C., McCallum J. C., Simpson D. A., Greentree A. D., Praver S. // *Phys. Rev.*, 2010, vol. B 81, pp. 121201. DOI: 10.1103/physrevb.81.043813
14. Nocolak A., Podhorodecki A. // *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, pp. 175706. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6522
15. Palo E., Tuomisto M., Hyppänen I., Swart H. C., Hölsä J., Soukka T., Lastusaari M. // *J. Lumin.*, 2017, vol. 185, pp. 125–131. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.051
16. Yasyrkina D. S., Kuznetsov S. V., Fedorov P. P., Voronov V. V., Ermakov R. P., Ryabova A. V., Pominova D. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Osiko V. V. // *J. Fluor. Chem.*, 2014, vol. 158, pp. 60–64. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.11.009
17. Zhao J., Jin D., Schartner E. P., et al. // *Nature Nanotech.*, 2013, vol. 8, pp. 729–734. DOI: 10.1038/nnano.2013.171
18. Shannon R. D. // *Acta Crystallogr. A.*, 1976, vol. 32(5), pp. 751–767. DOI: 10.1107/s0567739476001551
19. Sedov V., Ralchenko V., Khomich A. A., Vlasov I., Vul A., Savin S., Goryachev A., Konov V. // *Diam. Relat.*

*Mater.*, 2015, vol. 56, pp. 23–28. DOI: 10.1107/s0567739476001551

20. Dieke G. H., Crosswhite H. M. // *Appl. Opt.*, 1963, vol. 2, pp. 675–686. DOI: 10.1364/ao.2.000675

## X-RAY LUMINESCENT COMPOSITES BASED ON POLYCRYSTALLINE DIAMOND WITH INTEGRATED NaGdF<sub>4</sub>:Eu NANOPARTICLES FOR PHOTONICS

© 2018 S. V. Kuznetsov<sup>1</sup>, V. S. Sedov<sup>1</sup>, A. K. Martyanov<sup>1</sup>, V. Yu. Proydakova<sup>1</sup>, V. G. Ralchenko<sup>1</sup>, S. Kh. Batygov<sup>1</sup>, V. V. Voronov<sup>1</sup>, A. D. Yaprntsev<sup>2</sup>, V. K. Ivanov<sup>2</sup>, P. P. Fedorov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31 Leninskii pr., 119991 Moscow, Russia*

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru*

Received 26.07.2018

**Abstract.** The luminescent diamond composite with high-intensity narrow-band X-ray luminescence at a wavelength of 612 nm with 6.2 nm width at half-height was developed. In the luminescence spectra of composites, compared with the initial powders, there are no transitions with <sup>5</sup>D<sub>1</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>4</sub> transitions. The ratio of line intensities between the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>1</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transitions has changed. In the composite, the intensity of the induced electric dipole transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> with respect to the intensity of the magnetic dipole transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>1</sub> was much larger than in the initial powder. This was indicated about a decrease in the local symmetry of the Eu<sup>3+</sup> ions environment in the composite. The positions and intensities of individual lines in the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition had changed markedly in the composite, in particular, the most intense line of this transition has shifted from 616 to 612 nm. This was indicated as a change in the structure of NaGdF<sub>4</sub>:Eu upon composite production. X-ray luminescence spectra of a composite with different amounts of dispersed droplets were showed that the sample with 3 droplets of dispersion with a total concentration of applied particles of 96 mg/ml was exhibited the most intense luminescence. A sample with a 65 mg/ml total concentration (1 drop of dispersion) slightly exceeds the intensity of the sample with a total concentration of 64 mg/ml (2 drops of dispersion). The lowest intensity was recorded for a sample with a 32 mg/ml total concentration (1 drop of dispersion). The concentration dependence of the intensity of X-ray luminescence from the number of dispersed particles was noted. The use of β-NaGdF<sub>4</sub>:Eu nanopowders instead of europium oxide and europium fluoride made it possible to obtain high-intensity luminescence with a higher aspect ratio of signal-to-noise ratio than previously published by various authors. The possibility of using a fluorescent diamond-fluoride composite as a X-ray luminescent screen has been shown for the first time.

**Keywords:** sodium-gadolinium fluoride, polycrystalline diamond, X-ray luminescent composites.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/579>

### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was supported by grant Russian Foundation for Basic Research No. 16-29-11784-ofi.*

*The results were obtained using the equipment of the Collective Use Centers of the Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences and Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.*

### REFERENCES

1. Golmohammadi H., Morales-Narváez E., Naghdi T., Merkoçi A. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 5426–5446. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01170

2. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Lyapin A. A., Ryabochkina P. A., Chernov M. V., Mayakova M. N., Pominova D. V., Uvarov O. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Pynenkov A. A., Nishchev K. N. *J. Fluor. Chem.*, 2017, vol. 202, pp. 9–18. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.08.012

3. Miao M., Zhao J., Feng X., Cao Y., Cao S., Zhao Y., Ge X., Sun L., Shi L., Fang J. *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. C 3, pp. 2511–2517. DOI: 10.1039/c4tc02622e

4. Magyar A., Hu W., Shanley T., et al. *Nature Comm.*, 2014, vol. 5, Article number: 3523, DOI: 10.1038/ncomms4523

5. Sedov V. S., Kuznetsov S. V., Ralchenko V. G., Mayakova M. N., Krivobok V. S., Savin S. S., Martya-

- nov A. K., Romanishkin I. D., Khomich A. A., Fedorov P. P., Konov V. I. *Diam. Relat. Mater.*, 2017, vol. 72, pp. 47–52. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.12.022
6. Bokarev A. N., Plastun I. L. *Nanosystems: Phys., Chem., Math.*, 2018, vol. 9 (3), pp. 370–377. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-370-377
7. Kudo T., Takahashi S., Nariyama N., Hirono T., Tachibana T., Kitamura H. *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, vol. 77, pp. 123105. DOI: 10.1063/1.2403843
8. Degenhardt M., Aprigliano G., Schulte-Schrepping H., Hahn U., Grabosch H.-J., Wörner E. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, vol. 425, pp. 192022. DOI: 10.1088/1742-6596/425/19/192022
9. Schirhagl R., Chang K., Loretz M., Degen C. L. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2014, vol. 65, pp. 83–105. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659
10. Bolshakov A., Ralchenko V., Sedov V., et al. *Phys. Status Solidi (a)*, 2015, vol. 212.11, pp. 2525–2532. DOI: 10.1002/pssa.201532174
11. Ralchenko V. G., Sedov V. S., Khomich A. A., Krivobok V. S., Nikolaev S. N., Savin S. S., Vlasov I. I., Konov V. I. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2015, vol. 42, pp. 165–168. DOI: 10.3103/s1068335615060020
12. Ekimov E. A., Lyapin S. G., Boldyrev K. N., Kondrin M. V., Khmel'nitskiy R., Gavva V. A., Kotereva T. V., Popova M. N. *JETP Lett.*, 2015, vol. 102, pp. 701–706. DOI: 10.1134/s0021364015230034
13. Aharonovich I., Castelletto S., Johnson B. C., McCallum J. C., Simpson D. A., Greentree A. D., Praver S. *Phys. Rev.*, 2010, vol. B 81, pp. 121201. DOI: 10.1103/physreva.81.043813
14. Noculak A., Podhorodecki A. *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, pp. 175706. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6522
15. Palo E., Tuomisto M., Hyppänen I., Swart H. C., Hölsä J., Soukka T., Lastusaari M. *J. Lumin.*, 2017, vol. 185, pp. 125–131. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.051
16. Yasyrkina D. S., Kuznetsov S. V., Fedorov P. P., Voronov V. V., Ermakov R. P., Ryabova A. V., Pominova D. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Osiko V. V. *J. Fluor. Chem.*, 2014, vol. 158, pp. 60–64. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.11.009
17. Zhao J., Jin D., Schartner E. P., et al. *Nature Nanotech.*, 2013, vol. 8, pp. 729–734. DOI: 10.1038/nnano.2013.171
18. Shannon R. D. *Acta Crystallogr. A.*, 1976, vol. 32(5), pp. 751–767. DOI: 10.1107/s0567739476001551
19. Sedov V., Ralchenko V., Khomich A. A., Vlasov I., Vul A., Savin S., Goryachev A., Konov V. *Diam. Relat. Mater.*, 2015, vol. 56, pp. 23–28. DOI: 10.1107/s0567739476001551
20. Dieke G. H., Crosswhite H. M. *Appl. Opt.*, 1963, vol. 2, pp. 675–686. DOI: 10.1364/ao.2.000675

*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

*Седов Вадим Станиславович* – к. ф.-м. н., н. с., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038781, e-mail: sedovvadim@yandex.ru

*Мартьянов Артем Константинович* – аспирант, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038781, e-mail: art.martyanov@gmail.com

*Пройдакова Вера Юрьевна* – н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038721, e-mail: vera.proydakova@gmail.com

*Ральченко Виктор Григорьевич* – к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; тел.: +7(499) 5038229, e-mail: vg\_ralchenko@mail.ru

*Батыгов Сергей Хачатурович* – к. ф.-м. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; тел.: +7(499) 5038393, e-mail: sbat@lst.gpi.ru

*Sergey V. Kuznetsov* – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7 (499) 5038721, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

*Vadim S. Sedov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7 (499) 503 87-81, e-mail: sedovvadim@yandex.ru

*Artem K. Martyanov* – the postgraduate, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7 (499) 503 87-81, e-mail: art.martyanov@gmail.com

*Vera Yu. Proydakova* - Researcher, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7 (499) 5038721, e-mail: vera.proydakova@gmail.com

*Viktor G. Ralchenko* - Cand. Sci. (Phys.-Math.), Laboratory Head, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7(499) 5038229, e-mail: vg\_ralchenko@mail.ru

*Sergey Kh. Batygov* – Leading Researcher, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7(499) 5038393, e-mail: sbat@lst.gpi.ru

*Воронов Валерий Вениаминович* – к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; тел.: +7 (499) 5038377, e-mail: **voronov@lst.gpi.ru**

*Япрынцева Алексей Дмитриевич* – аспирант, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, тел.: +7 (495) 6338534, e-mail: **yapryntsev@yandex.ru**

*Иванов Владимир Константинович* – д. х. н., член-корреспондент РАН, директор ИОНХ РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, тел.: +7 (495) 9520224, e-mail: **van10@mail.ru**

*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**

*Valeriy V. Voronov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Laboratory Head, Prokhorov General Physics Institute RAS; tel.: +7 (499) 5038377, e-mail: **voronov@lst.gpi.ru**

*Alexey D. Yapryntsev* – the postgraduate, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, tel.: +7 (495) 6338534, e-mail: **yapryntsev@yandex.ru**

*Vladimir K. Ivanov* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Director of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, tel.: +7 (495) 9520224, e-mail: **van10@mail.ru**

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

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА

©2018 В. Т. Перцев<sup>1</sup>, А. А. Леденев<sup>2</sup>, О. Б. Рудаков<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, 54А, 394064 Воронеж, Россия  
e-mail: peres\_v@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2018

**Аннотация.** Представлены физико-химические подходы к разработке эффективных органо-минеральных добавок для регулирования свойств бетонных смесей. Углублены представления о влиянии свойств минеральных компонентов на структурообразование цементного камня. Установлена связь результатов физико-механических испытаний цементного камня с его микроструктурой и свойствами минеральных компонентов. Показана возможность сохранения эффективности пластифицирующих добавок за счет частичного замещения поликарбонатного пластификатора на более доступное химическое сырье. Разработанные комплексные органо-минеральные добавки позволяют модифицировать структуру цементного камня и улучшить физико-технические свойства бетона.

**Ключевые слова:** бетон, тонкодисперсные гетерогенные системы, межфазные границы, поверхностно-активные вещества, органо-минеральные добавки.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/580>

### ВВЕДЕНИЕ

В строительной индустрии актуальной научно-прикладной проблемой является разработка высококачественных бетонов широкой номенклатуры, обладающих улучшенными физико-техническими и специальными свойствами. Необходимы специальные бетоны для дорожных и аэродромных покрытий, гидротехнических сооружений, термостойкие бетоны для предприятий с высокотемпературными технологическими процессами. Одним из направлений получения высококачественных бетонов является применение комплексных полифункциональных органо-минеральных добавок (ОМД), включающих органические и минеральные компоненты [1–6]. Задачи повышения эффективности применения ОМД в бетонах требуют дальнейшего экспериментального изучения и теоретического осмысления с применением физико-химических подходов. Необходимо не только расширять сырьевую базу компонентов ОМД за счет использования минеральных и химических добавок различной природы, но и разрабатывать химические технологии их получения и применения в производстве бето-

нов, изучать механизм их действия на гетерогенные системы, образующие бетон.

При оценке эффективности минеральных компонентов ОМД, как правило, тонкодисперсных, в основном учитывается «химический» фактор, обусловленный химико-минералогическим составом и активностью ОМД, а также «физический» фактор, связанный с получением плотных структур цементного камня. Эти факторы строительные материаловеды обобщают под термином «баланс сил», понимая, что механизм действия минеральных компонентов на гетерогенную систему бетона чрезвычайно сложен и отличается многофункциональностью и разнонаправленностью. Эмпирически варьируя компоненты ОМД, общий состав бетонной смеси, материаловеды смещают «баланс сил» в ту или иную сторону и фиксируют технические характеристики образовавшегося материала. Из-за высокой поверхностной активности ОМД в смесях их включающих реализуются межчастичные и межфазные взаимодействия, которые не позволяют применять для исследования процессов структурообразования модели плот-

ных упаковок, характерных для грубодисперсных гетерогенных систем. В тонкодисперсных системах в результате проявления молекулярно-электростатических сил и капиллярно-пленочных взаимодействий характерными процессами являются агрегирование, самоорганизация и формирование фрактально-кластерных структур [7]. Особенностью фрактально-кластерных структур является их самоподобие, проявляющееся на микро- и мезоуровнях. Оно оказывает существенное влияние на процессы раннего коагуляционного структурообразования, а также схватывания и твердения. В таких системах эффективность минеральных компонентов во многом будет определяться факторами, характеризующими структуру и свойства поверхности частиц, которые зачастую не учитываются строительными материаловедцами, а именно: форма и шероховатость, природа поверхности, наличие активных центров и др. Выявление закономерностей формирования фрактально-кластерных структур позволяет связать структурные характеристики цементных систем с их физико-механическими свойствами. Дополнительного рассмотрения требуют вопросы количественной оценки таких структур с учетом характеристик и свойств минеральных компонентов. Что касается химических компонентов ОМД, то в настоящее время существует большой ассортимент промышленно выпускаемых химических добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе нафталинформальдегидных, поликарбоксилатных соединений и др. Однако для повышения эффективности химических добавок в составе ОМД перспективным направлением является использование и других химических соединений, а также применение комплексных химических добавок. Физико-химические подходы в исследованиях в данной области знаний позволяют целенаправленно подойти к выбору компонентов ОМД для регулирования свойств бетонных смесей, углубить представления о влиянии физико-химических свойств минеральных компонентов на эффективность их взаимодействия с компонентами бетонной смеси, понять механизм их действия. В конечном итоге это позволит расширить ассортимент ОМД для придания бетонам специальных свойств.

Целью работы является разработка и реализация концептуальных физико-химических подходов к исследованию и оценке эффективности ОМД для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов.

## МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

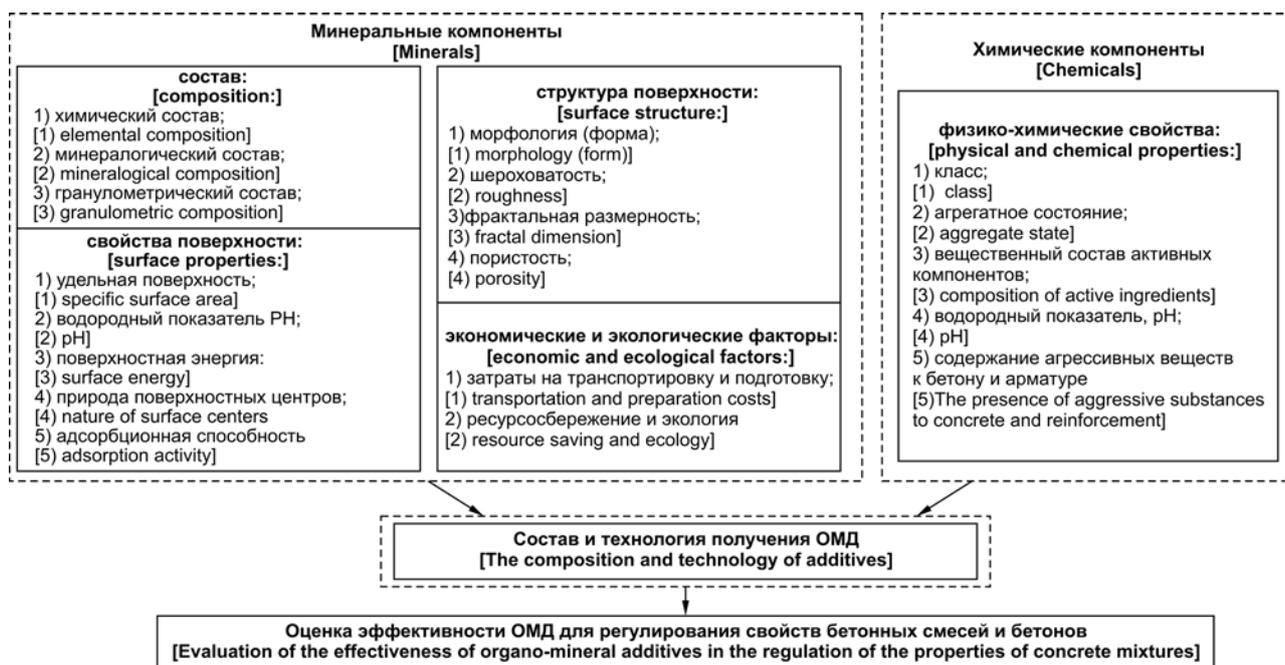
Многообразие применяемых минеральных компонентов и факторов, определяющих их эффективность в составе ОМД, обуславливает необходимость разработки классификационных групп по различным признакам (табл. 1). В ходе анализа представленных классификационных групп минеральных компонентов была разработана система факторов, определяющих их эффективность в составе комплексных ОМД (рис. 1), которая позволит систематизировать минеральные компоненты и определить роль факторов в явлениях и процессах, протекающих в цементных системах. Выявление факторов, влияющих на формирование структуры и свойства цементных систем на различных этапах структурообразования, их комплексная количественная и качественная оценка необходима для определения взаимного сочетания и выявления синергетического эффекта компонентов ОМД при разработке новых эффективных ОМД, позволяющих прогнозировать и регулировать свойства бетонных смесей и бетонов.

При выборе минеральных компонентов ОМД из групп, приведенных в табл. 1, с целью расширения сырьевой базы этих компонентов в работе остановились на характерных представителях материалов доступных для Центрально-Черноземного и Южного регионов Российской Федерации. Это природные материалы осадочного и вулканического происхождения: кварцевый песок, известняк, вулканический туф, вулканический пепел, биокремнезем; а также техногенные материалы: гранулированный шлак – отход металлургического производства; золошлаковые отходы ТЭЦ. Дисперсность минеральных компонентов составляла 100–700 м<sup>2</sup>/кг, для биокремнезема – 20000 м<sup>2</sup>/кг, дозировка минеральных компонентов 10 % от массы цемента. Химико-минералогический состав применяемых минеральных компонентов представлен в табл. 2, 3.

В качестве исследуемых химических компонентов ОМД применяли пластификаторы различной природы и механизма действия. Это комплексная пластифицирующая воздухововлекающая добавка «Кратасол ПФМ» на основе полиметилена-β-нафталинсульфонатов и воздухововлекающих компонентов. Для данной добавки определяющую роль в механизме пластифицирования цементных систем выполняют силы электростатического отталкивания, проявляющиеся в результате адсорбции моле-

**Таблица 1.** Классификационные группы минеральных компонентов для ОМД  
 [Table 1. Classification groups of mineral components for organomineral additives]

<b>1. По генезису</b> [by genesis]			
природные [natural]			техногенные [technogenic]
магматические горные породы [magmatic mountain rocks]	осадочные горные породы [sedimentary rocks]	метаморфические горные породы [metamorphic Rocks]	
<b>2. По способу получения</b> [by the method of obtaining]			
дисперсионные, получаемые путем помола [dispersion, obtained by grinding]		конденсационные, получаемые методом осаждения [condensation, produced by the method of precipitation]	
<b>3. По химико-минералогическому составу (по основным химическим соединениям)</b> [according to the chemical-mineralogical composition (by basic chemical compounds)]			
мономинеральные [monomineral]		полиминеральные [polymineral]	
группа кварца [quartz group] SiO <sub>2</sub>	группа карбонатов [carbonate group] CaCO <sub>3</sub>	группа алюмосиликатов [aluminosilicate group] SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	комплексные минералы [complex minerals] SiO <sub>2</sub> + CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>4. По химическим кислотно-основным свойствам активных центров поверхности оксидов</b> [according to the chemical acid-base properties of the active centers of the oxide surface]			
бренстедовские [bronsted]		Льюисовские [Lewis]	основные [basic]
<b>5. По природе поверхностных центров (водородный показатель, pH водного раствора)</b> [by the nature of the surface centers (hydrogen index, pH of the aqueous solution)]			
кислотные [acidic]		основные [basic]	
<b>6. По механизму действия в цементных системах</b> [by the mechanism of action in cement systems]			
химически активные с продуктами гидратации [chemically active with hydration products]			неактивные (наполнители) [inactive (fillers)]
пуццоланически активные [pozzolanically active]	гидравлически активные [hydraulically active]		



**Рис. 1.** Система факторов, определяющих эффективность ОМД  
 [Fig. 1. System of factors determining the effectiveness of organomineral additives]

**Таблица 2.** Химический состав природных минеральных компонентов ОМД  
 [Table 2. Chemical composition of natural mineral components of organomineral additives]

Материал [Material]	Содержание компонентов, масс. % [Content of components, wt. %]							
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	потери при прокаливании [losses at calcination]
кварцевый песок [quartz sand]	97.6	0.7	1.3	0.4	-	-	-	-
известняк [limestone]	1.0	55.0	0.2	0.4	0.2	-	0.2	43.0
вулканический туф [volcanic tuff]	74.0	1.3	14.3	1.8	1.3	5.2	0.1	2.0
вулканический пепел [volcanic ash]	73.0	1.2	13.5	1.5	1.1	7.6	0.1	2.0
биокремнезем (обработанный диатомит) [biokremnezem (treated diatomaceous)]	88.0	-	7.1	2.8	0.8	1.3	-	-

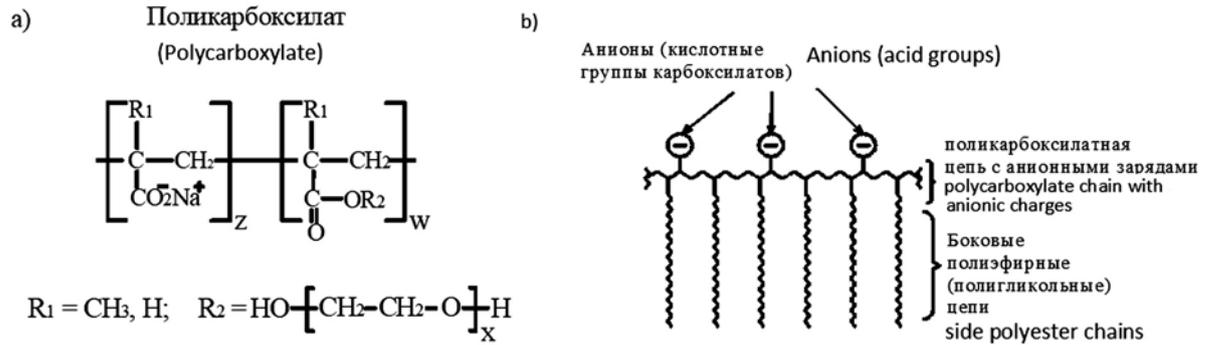
**Таблица 3.** Химический состав техногенных минеральных компонентов ОМД  
 [Table 3. Chemical composition of technogenic mineral components of additives]

Материал [Material]	Содержание компонентов, масс. % [Content of components, wt. %]										
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	потери при прокаливании [losses at calcination]
гранулированный шлак [granulated slag]	38.1	44.5	10.7	0.5	5.4	-	-	0.8	-	-	-
золошлаковые отходы ТЭЦ [ash-and-slag wastes of thermal power station]	62.7	7.0	18.5	8.4	1.0	0.4	0.9	-	0.2	0.1	0.8

кул ПАВ на поверхности частиц. Также применяли пластифицирующую добавку «Melflux 2651F» на основе поликарбоксилатов, для которой преобладающим в механизме действия является «стерический» эффект отталкивания. Молекулы поликарбоксилатных пластификаторов имеют главную цепочку (основу) с отрицательными зарядами, которая адсорбируется на цементной частице, и незаряженные боковые цепочки (рис. 2).

Именно боковые цепочки создают адсорбционную объемную защитную оболочку вокруг частиц твердой фазы, предотвращая агрегирование частиц цемента и способствуя их взаимному «стерическому» отталкиванию. Благодаря особенностям стро-

ения поликарбоксилаты обладают высоким пластифицирующим и водоредуцирующим действием. Однако их практическим недостатком является относительно высокая стоимость. Ранее проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали возможность повышения эффективности поликарбоксилата «Melflux 2651F» за счет его частичного замещения, на 20–30 %, в составе комплексной (бинарной) химической добавки на полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, который имеет химическое строение, идентичное боковым цепям «Melflux 2651F» [8, 9]. Это позволило снизить дозировку дорогостоящего компонента с максимальным сохранением эффективности действия в цементных системах.



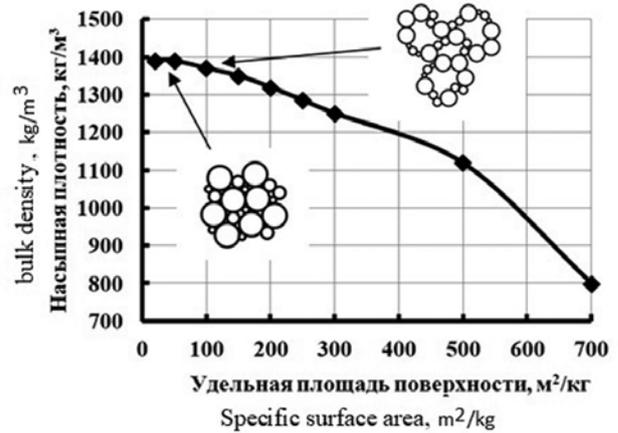
**Рис. 2.** Структурная формула (a) и строение молекулы (b) поликарбоксилатного пластификатора  
[**Fig. 2.** Structural formula (a) and structure of the (b) polycarboxylate plasticizer molecule]

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Эффективность минеральных компонентов в составе ОМД во многом обусловлена степенью их дисперсности. С увеличением дисперсности повышается активность, роль поверхностных сил становится определяющей, при этом существенно меняется структура и свойства систем. На примере молотого кварцевого песка установлено, что с увеличением дисперсности частиц, начиная с 100 м<sup>2</sup>/кг и выше, снижается плотность свободноуложенных сухих систем (рис. 3). В результате процессов самоорганизации дисперсная система, представленная отдельными частицами, формируется в виде агрегатов, которые образуют «цепочную» фрактально-кластерную микроструктуру с высокой пористостью и пустотностью.

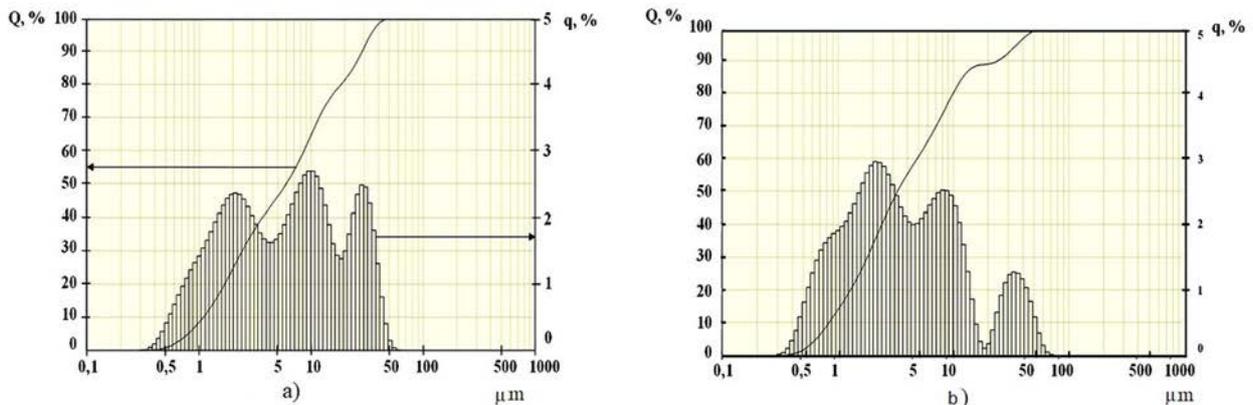
Из рис. 3 видно, что для минеральных компонентов увеличение дисперсности свыше 700 м<sup>2</sup>/кг может быть не эффективно за счет резкого снижения плотности, повышения водопотребности систем, а также больших энергозатрат на помол. В последующих исследованиях использовали минеральные компоненты для ОМД с  $S_{уд} = 700$  м<sup>2</sup>/кг. Грану-

лометрический анализ показал, что применяемые минеральные компоненты при данной тонкости помола характеризуются полидисперсным распределением частиц размером от 0.5 до 50 мкм (рис. 4). Графики распределения частиц имеют схожий ха-



**Рис. 3.** Влияние дисперсности частиц молотого песка на структуру и плотность свободноуложенной сухой системы

[**Fig. 3.** Influence of the dispersion of particles of ground sand on the structure and density of a free-laid dry system]



**Рис. 4.** Гранулометрический состав минеральных компонентов дисперсностью  $S_{уд} = 700$  м<sup>2</sup>/кг: a) молотый песок; b) молотый известняк

[**Fig. 4.** Granulometric composition of mineral components with a dispersion of  $S_d = 700$  м<sup>2</sup>/кг: a) ground sand; b) ground limestone]

рактически с несущественными различиями, обусловленными их структурой и свойствами.

Электронно-микроскопические исследования показали, что дисперсные минеральные системы имеют агрегированную фрактально-кластерную структуру, отличительным свойством которой является самоподобие на микро- и мезоуровнях (рис. 5). Микроструктура минеральных дисперсных систем во многом определяется фрактальной структурой

и свойствами поверхности отдельных частиц. Установлено, что тонкодисперсные частицы осадочных горных пород имеют существенные отличия: частицы молотого кварцевого песка имеют характерную угловатую остроугольную форму поверхности в отличие от поверхности частиц известняка, отличающихся микрзернистостью и округлой формой (рис. 5а, б). Частицы вулканических горных пород – туфа и пепла имеют ярко выраженную кристалли-

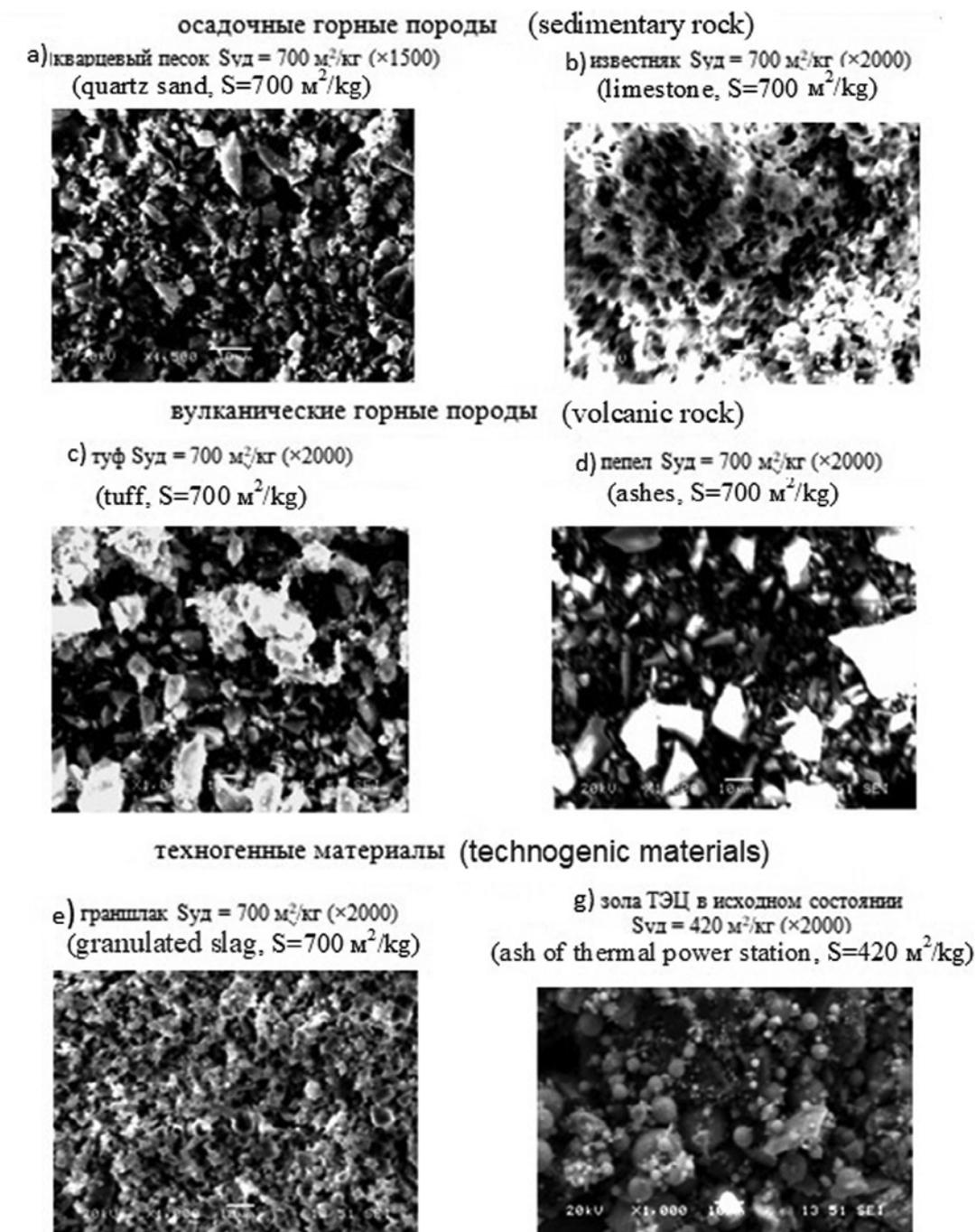


Рис. 5. Микроструктура сухих минеральных компонентов различного генезиса  
[Fig. 5. Microstructure of dry mineral components of various genesis]

ческую остроугольную форму поверхности, обусловленную особенностями формирования горных пород и последующим выветриванием (рис. 5с, d). Структура поверхности частиц техногенных материалов, полученных различными способами, также имеет существенные отличия (рис. 5е, g): тонкодисперсный гранулированный шлак имеет округлую форму поверхности, характерной особенностью исходных частиц золошлаковых отходов ТЭЦ (до помола  $S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) является их сферическое строение. При помоле золы сферы частично разрушаются с образованием частиц имеющих высокоразвитую внутреннюю и внешнюю поверхность (рис. 6).

При введении минеральных компонентов происходит разрастание и объединение всего объема цементной системы с формированием непрерывного перколяционного фрактального кластера, определяющего свойства цементного теста и камня. Минеральные компоненты и их агрегаты являются важным элементом структуры цементной системы, оказывая полифункциональное влияние, как на этапе раннего структурообразования, так и на этапе кристаллизационного структурообразования – схватывания и твердения. На раннем этапе, когда пуццоланическая и гидравлическая активность, обусловленная их химико-минералогическим составом, не оказывает значительного влияния на свойства цементной системы, определяющую роль в процессе структурообразования играют характеристики поверхности частиц твердой фазы. Роль химических процессов в значительной степени проявляется на этапе схватывания и твердения.

Результаты физико-механических испытаний показали, что исследованные минеральные компоненты, оказывая многофункциональное влияние на процессы структурообразования, способствуют повышению прочности цементного камня (рис. 7). Это позволяет эффективно использовать их в составе ОМД.

Различие в эффективности минеральных компонентов обусловлено различными факторами, влияющими на процессы структурообразования цементного камня. Наибольшая прочность цементного камня зафиксирована при использовании химически активных алюмосиликатных и кремнеземистых материалов: туфа, пепла, кварцевого песка. Данные материалы, содержащие значительное количество  $\text{SiO}_2$ , обладают высоким пуццоланическим действием, проявляющемся на этапе кристаллизационного структурообразования – схваты-

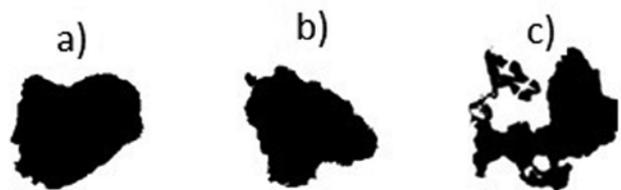


Рис. 6. Вид проекции молотых частиц (на мезоуровне): а) песка; б) известняка; в) золы;  $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ , ( $\times 400$ )

[Fig. 6. The projection of the projection of ground particles (at the meso level): a) sand; b) limestone; c) ash;  $S_d = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ , ( $\times 400$ )]

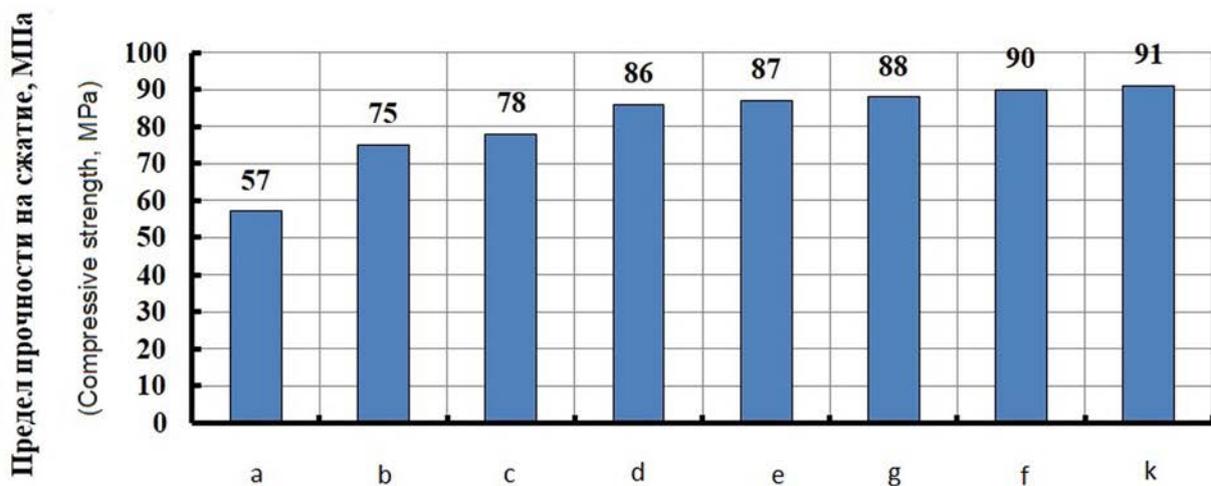


Рис. 7. Влияние минеральных компонентов на прочность цементного камня (дозировка 10 % от массы цемента, дисперсность компонентов  $700 \text{ м}^2/\text{кг}$ , для биокремнезема –  $20000 \text{ м}^2/\text{кг}$ )

[Fig. 7. Influence of mineral components on cement stone strength (10 % of cement mass, dispersibility of components  $700 \text{ м}^2/\text{кг}$ , biosilica –  $20000 \text{ м}^2/\text{кг}$ )]

вания и твердения. Эффективность биокремнезема, обладающего более высокой дисперсностью  $S_{уд} = 20000 \text{ м}^2/\text{кг}$  и химической активностью, сопоставима с другими кремнеземистыми минеральными компонентами. Это, по-видимому, обусловлено формированием более разветвленной фрактально-кластерной структурой с низкой плотностью, которая сохраняется в процессе твердения цементного камня.

Использование гранулированного шлака (граншлака) также позволяет значительно повысить прочность цементного камня до 87 МПа за счет содержания в его составе гидравлически активных минералов. Меньшую эффективность, даже по сравнению с инертными карбонатными горными породами – известняками, показала зола ТЭЦ, несмотря на ее химическую активность, обусловленную содержанием  $\text{SiO}_2$  до 60 %. Такое проявление может быть обусловлено характеристиками поверхности частиц золы, которые после помола имеют развитую внутреннюю и внешнюю поверхность с более разветвленной и менее плотной структурой.

В ходе реализации технологии получения ОМД были разработаны комплексные добавки с различными видами минеральных и химических компонентов (см. табл. 4). Уставлено, что эффективность ОМД обусловлена совместным действием химического компонента, определяющего пластифицирующее и водоредуцирующее действие, и минерального компонента, участвующего в формировании микроструктуры цементного камня. Наибольший водоредуцирующий эффект до 44 % и

прочность цементного камня были получены при использовании в составе ОМД бинарной химической добавки «Melflux 2651F + ПЭГ 2000» при замене 25 % «Melflux 2651F» на более доступный химический компонент «ПЭГ 2000» (табл. 4).

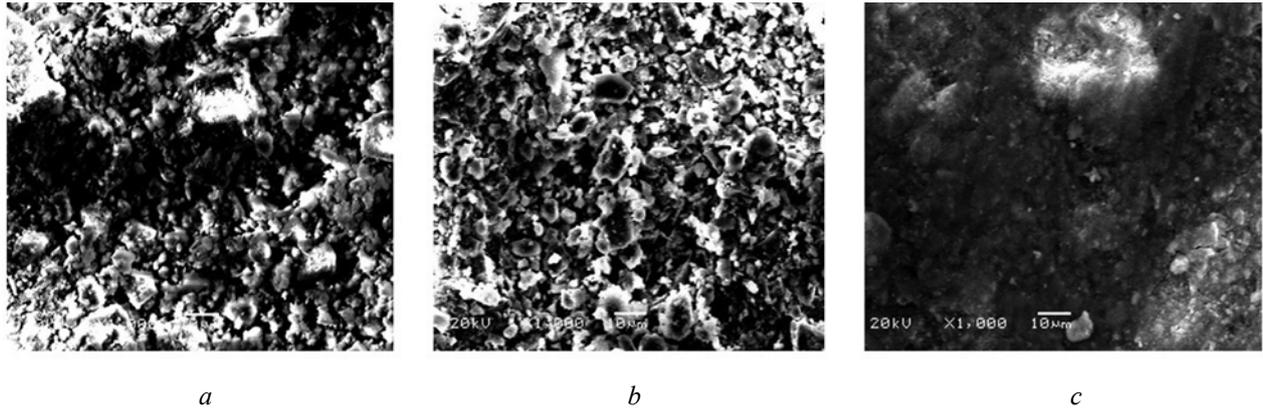
Данные электронно-микроскопических исследований показали связь результатов физико-механических испытаний цементного камня с его микроструктурой (рис. 8, 9). Так, использование ОМД, содержащей в качестве минерального компонента молотый песок (рис. 8с), способствует формированию более плотной и однородной структуры цементного камня на микроуровне по сравнению с цементным камнем без добавок (рис. 8а) и с другими минеральными компонентами, например, золы ТЭЦ (рис. 8б). Полученные данные коррелируют с плотностью и прочностью цементного камня (см. табл. 4).

Применение ОМД, включающих «Кратасол ПФМ» и минеральных компонентов на основе вулканических горных пород – пепла, туфа, также позволяет модифицировать микроструктуру и улучшать физико-технические характеристики цементного камня (рис. 9). Установлено наличие более плотной микроструктуры цементного камня (рис. 9б), что соотносится с прочностью. Кроме того, за счет входящих в состав ОМД воздухововлекающего ПАВ формируется благоприятная с точки зрения повышения морозостойкости система равномерно распределенных условно-замкнутых микропор 50–100 мкм (рис. 9с). Тем самым, создается объем пор, необходимый для проникновения воды под давлением при замерзании.

**Таблица 4.** Свойства цементного теста и камня с ОМД

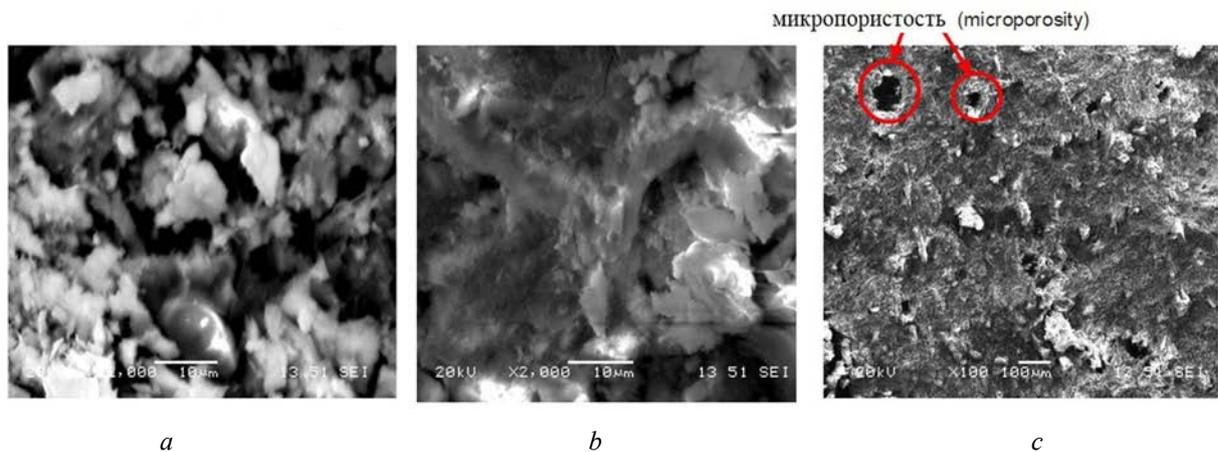
[Table 4. Properties of cement paste and stone with organomineral additives]

No.	Вид и дозировка компонентов ОМД [Type and dosage of components]		Водоцементное отношение [Water-cement ratio]	Водоредуцирующий эффект, % [Water-reducing effect, %]	Плотность, кг/м <sup>3</sup> [Density, kg/m <sup>3</sup> ]	Прочность на сжатие, МПа [Compressive strength, MPa]
	химический [chemical]	минеральный [mineral]				
1	без добавки [without additive]		0.36	-		57
2	бинарная добавка [binary additive] «Melflux + ПЭГ» 0.8 %	кварцевый песок [quartz sand]	0.20	44	2280	130
3	бинарная добавка [binary additive] «Melflux + ПЭГ» 0.8 %	зола ТЭЦ [ash of thermal power station]	0.21	42	2170	98
4	«Кратасол ПФМ» 0.8 %	вулканический пепел [volcanic ash]	0.25	30	2205	115
5	«Кратасол ПФМ» 0.8 %	вулканический туф [volcanic tuff]	0.25	30	2210	118



**Рис. 8.** Микроструктура цементного камня с органоминеральными добавками различного вида: *a*) без добавок; *b*) с добавками («Melflux» + ПЭГ + зола ТЭЦ); *c*) с добавками («Melflux» + ПЭГ + кварцевый песок), увеличение  $\times 1000$

[Fig. 8. Microstructure of cement stone with organomineralic additives of various types: *a*) without additives; *b*) with additives («Melflux» + PEG + ash); *c*) with additives («Melflux» + PEG + quartz sand) increase  $\times 1000$ ]



**Рис. 9.** Структура цементного камня модифицированного органоминеральными добавками при различном увеличении: *a*) без добавок ( $\times 2000$ ); *b*) с добавкой («Кратасол ПФМ» + вулканический туф) ( $\times 2000$ ); *c*) с добавкой («Кратасол ПФМ» + вулканический туф) ( $\times 100$ )

[Fig. 9. The structure of cement stone modified with organomineralic additives at different magnification: *a*) without additives ( $\times 2000$ ); *b*) with an additive («Kratasol PFM» + volcanic tuff) ( $\times 2000$ ); *c*) with an additive («Kratasol PFM» + volcanic tuff) ( $\times 100$ )]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные физико-химические подходы позволили научно обосновано подойти к разработке эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования технических свойств бетонных смесей и бетона. Предложена классификация минеральных компонентов и разработанная на ее основе система факторов, определяющих эффективность органоминеральных добавок. Предположения о влиянии свойств минеральных компонентов на структурообразование цементного камня позволили установить связь результатов физико-механических испытаний цементного камня с его микроструктурой и свойствами минеральных

компонентов. Показана возможность расширения сырьевой базы органоминеральных добавок путем использования местных и доступных минеральных компонентов, а также повышения эффективности синтетических химических компонентов добавок за счет частичного замещения поликарбоксилатного пластификатора на более доступное химическое сырье. Разработанные органоминеральные добавки позволяют модифицировать структуру цементного камня и улучшать физико-технические свойства бетонов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №18-29-19033 мк*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю. М., Демьянова В. С., Калашников В. И. *Модифицированные высококачественные бетоны*. М.: АСВ, 2006, 368 с.
2. Каприелов С. С., Травуш В. И., Карпенко Н. И. и др. // *Строительные материалы*, 2006, № 10, с. 8–12.
3. Шатов А. Н. // *Бетон и железобетон*, 2013, № 1, с. 7–9.
4. Шейнфельд А. В. // *Бетон и железобетон*, 2014, № 3, с. 16–21.
5. Burgos-Montes O., Palacios M., Rivilla P., Puertas F. // *Construction and Building Materials*, 2012, № 31, pp. 300–309.
6. Перцев В. Т., Ткаченко Т. Ф., Рудаков О. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, т.18, № 4, 2016, с. 536–544.
7. Перцев В. Т. *Управление процессами раннего структурообразования бетонов: монография*. Воронеж: ВГАСУ, 2006, 234 с.
8. *Патент РФ*, № 2443648, 2012, Бюл. № 6, 6 с.
9. Перцев В. Т., Леденев А. А. *Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография*. Воронеж: ВГАСУ, 2012, 136 с.

## PHYSICAL AND CHEMICAL APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF EFFECTIVE ORGANOMINERAL ADDITIVES FOR CONCRETE

© 2018 V. T. Pertsev<sup>1</sup>, A. A. Ledenev<sup>2</sup>, O. B. Rudakov<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy», 54A Staryh Bol'shevikov str., 394064 Voronezh, Russia  
e-mail: perez\_v@mail.ru

Received 15.07.2018

**Abstract.** The article presents physicochemical approaches to the investigation and development of effective organomineral additives for regulating the properties of concrete mixtures and concrete. The subjects of the research were the physicochemical properties of mineral and organic components of organomineral additives and their influence on the processes of formation of the structure of cement systems. The methodology of the work provides for the development of classification groups of components of organomineral additives and the specification of factors that determine their effectiveness for regulating the properties of concrete mixtures and concretes. It is shown that for mineral components the factors determining the effectiveness of their use in the composition of organomineral additives are the composition, structure and properties of the surface of particles of the solid phase. The determining factors for organic components are surface-active properties. It is shown that the factors determining the effectiveness of the use of mineral components as additives are the composition, structure and properties of the surface of particles of the solid phase. Determining factors for organic components are surface-active properties.

As a result of the research, the raw materials base of mineral components of organo-mineral additives has been expanded due to the use of natural resources of sedimentary and volcanic origin, as well as some man-made materials. As the organic components of additives the plasticizing surfactants of various nature: a complex plasticizing air-entraining admixture based on polymethylene- $\beta$ -naphthalenesulfonates and other air-entraining components, as well as a plasticizing additive based on polycarboxylates were used. The possibility of maintaining the effectiveness of a polycarboxylate plasticizer in the composition of organomineral additives is shown when it is replaced by up to 30% for more accessible chemical raw materials having a similar chemical structure.

The application of physicochemical methods of research made it possible to deepen the scientific understanding of the effect of the nature, dispersion, structure and properties of the surface of solid phase particles of mineral components of organomineral additives on the formation of heterogeneous cement systems. The data of electron microscopy showed the relationship between the results of physical and mechanical tests of cement stone with its microstructure and the properties of mineral components. It is established that the application of the developed effective organomineral additives

allows to modify the structure and improve the physical and technical properties of concrete. Strength of cement stone modified by the developed organomineral additives is 1.7 - 2.3 times higher than the strength of cement stone without additives, while in the structure a microporous system favorable for frost resistance is formed.

**Keywords:** concrete, fine heterogeneous systems, interphase borders, surface-active substances, organomineral additives.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/580>

## ACKNOWLEDGMENTS

*The reported study was supported by grant the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 18-29-19033 mk*

## REFERENCES

1. Bazhenov Yu. M., Demyanova V. S., Kalashnikov V. I. *Modified High-Quality Concrete*. Moscow, ASV Publ., 2006. 368 p. (in Russ.)
2. Kapriellov S. S., Travush V. I., Karpenko N. I., et al. *Building Materials*, 2006, no. 10, pp. 8–12. (in Russ.)
3. Shatov A. N. *Concrete and Reinforced Concrete*, 2013, no. 1, pp. 7–9. (in Russ.)
4. Sheinfeld A. V. *Concrete and Reinforced Concrete*, 2014, no. 3, pp. 16–21. (in Russ.)
5. Burgos-Montes O., Palacios M., Rivilla P., Puertas F. *Construction and Building Materials*, 2012, no. 31, pp. 300–309. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.092
6. Pertsev V. T., Tkachenko T. F., Rudakov O. B. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 536–544. (in Russ.)
7. Pertsev V. T. *Management of Early Concrete Structure Formation Processes*. Voronezh, VGASU Publ., 2006, 234 p. (in Russ.)
8. *Patent RF*, No. 2443648, 2012, Bul. No. 6, 6 p. (in Russ.)
9. Pertsev V. T., Ledenev, A. A., *Development of Effective Complex Organic-mineral Additives to Regulate the Rheological Properties of Concrete Mixtures*. Voronezh, VGASU Publ., 2012, 136 p. (in Russ.)

---

*Перцев Виктор Тихонович* – д. т. н., профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7(908) 1419555, e-mail: peres\_v@mail.ru

*Леденев Андрей Александрович* – к. т. н., с. н. с., «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж); тел.: +7(908) 1418539, e-mail: ledenoff@mail.ru

*Рудаков Олег Борисович* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет; тел.: +7 (980) 5399928, e-mail: rudakov@vgasu.ru

*Victor T. Perzev* – Dr. Sci. (Eng.), Full Professor, Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, Voronezh State Technical University; tel.: +7 (908) 1419555, e-mail: peres\_v@mail.ru

*Andrey A. Ledenev* – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher «Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh); tel.: +7(908) 1418539, e-mail: ledenoff@mail.ru

*Oleg B. Rudakov* – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Voronezh State Technical University; tel.: +7(980) 5399928, e-mail: rudakov@vgasu.ru

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ ПРОТОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ НА Z-СРЕЗЕ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2018 И. В. Петухов, С. С. Мушинский, М. А. Пермякова, В. И. Кичигин, Л. Н. Малинина, А. Б. Волынцев

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия  
e-mail: Petukhov-309@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2018

**Аннотация.** С использованием методов оптической микроскопии в поляризованном свете, модовой спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа подтверждена последовательность фазовых превращений, происходящих при отжиге протонообменных слоев на Z-срезе кристалла ниобата лития:  $\beta_2$ -,  $\beta_1$ -фазы  $\rightarrow$   $\kappa_2$ -фаза  $\rightarrow$   $\kappa_1$ -фаза  $\rightarrow$   $\alpha$ -фаза. Установлено, что в процессе отжига в ходе фазовых превращений когерентность слоев, образованных из различных фаз, не нарушается, что обусловлено меньшей величиной деформаций (напряжений) формирующихся протонообменных фаз по сравнению с деформациями (напряжениями) на X-срезе кристалла.

**Ключевые слова:** ниобат лития, Z-срез, протонный обмен, отжиг, фазовые превращения.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/581>

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы ниобата лития широко применяются в интегральной оптике для изготовления интегрально-оптических фазовых модуляторов [1]. Распространенным способом формирования оптических волноводов в поверхностных слоях кристалла  $\text{LiNbO}_3$  является протонный обмен (ПО) с последующим отжигом [1, 2]. Оптические и электрооптические свойства ПО-волноводов зависят от их фазового состава [2, 3]. В зависимости от условий протонного обмена и отжига возможно образование до 7 протонообменных фаз твердого раствора  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  [2]. Структурно-фазовые диаграммы системы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  для Z- и X-срезов  $\text{LiNbO}_3$  различаются между собой [2], что необходимо учитывать при формировании ПО-волноводов на различных гранях монокристаллов ниобата лития. Эти различия, в частности, выражаются в том, что ПО-слои, сформированные на Z-срезе, характеризуются меньшими значениями напряжений и деформаций.

Большое значение имеет последовательность и кинетика фазовых превращений, происходящих при отжиге ПО-слоев, поскольку отжиг является

одной из основных технологических операций при изготовлении стабильных ПО-волноводов с хорошими электрооптическими свойствами и низкими оптическими потерями [1, 4]. Имеются расхождения в представлении хода фазовых превращений при отжиге [5–7]. Поэтому необходимы дальнейшие исследования кинетики фазовых превращений в  $\text{H}:\text{LiNbO}_3$  волноводах при отжиге, особенно на завершающих стадиях перехода в  $\alpha$ -фазу.

В работах [8, 9] с использованием оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, модовой и ИК-спектроскопии была изучена последовательность и кинетика фазовых превращений при отжиге протонообменных слоев на X-срезе кристалла ниобата лития. Цель данной работы – изучить процессы, происходящие при отжиге протонообменных слоев на Z-срезе, и сопоставить их со структурно-фазовыми превращениями в протонообменных слоях на X-срезе кристалла ниобата лития.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовался Z-срез кристалла ниобата лития конгруэнтного со-

става производства Sipat. Рабочими образцами служили пластины толщиной 1 мм размером 15×10 мм, вырезанные из вейфера диаметром 76 мм.

Протонный обмен проводился в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты (ч.д.а.) при температуре 190 °С в течение 2 ч. Увеличение температуры по сравнению с ПО на X-срезе [8, 9] связано с тем, что диффузия протонов на Z-срезе при протонном обмене протекает более медленно. Поэтому для получения протонообменных слоев примерно одинаковой толщины на различных гранях кристалла ниобата лития температура протонного обмена на Z-срезе повышена. Отжиг образцов проводился последовательно с шагом 1 ч при температуре 330 °С. Суммарная продолжительность отжига достигала 18 ч.

Для исследуемых планарных волноводов определяли профили приращения показателя преломления необыкновенного луча  $\Delta n_e(x)$  и значения  $\Delta n_e(0)$  на поверхности волноводного слоя. Для определения  $\Delta n_e(x)$  и  $\Delta n_e(0)$  на планарных волноводах использовали метод модовой спектроскопии. С помощью призменного ввода измеряли эффективные показатели преломления волноводных мод на длине волны  $\lambda = 0.633$  мкм. Профиль  $\Delta n_e(x)$  по глубине волноводного слоя восстанавливался с помощью обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [10].

Для визуализации структуры ПО-слоев использовали метод оптической микроскопии (Olympus BX 61) с применением методики светлого и темного полей в поляризованном свете.

Рентгенографические исследования образцов ниобата лития проводились на рентгеновском двухкристалльном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении кобальтового анода с использованием длины волны  $\lambda_\beta = 1.62073$  Å. Регистрировали  $\theta/2\theta$  кривые. Величина деформации  $\epsilon_{33}$  в направлении нормали к поверхности определялась непосредственно из  $\theta/2\theta$  кривых измерением углового расстояния  $\Delta\theta$  между положением максимума дифракционного отражения от подложки ниобата лития и максимумом дифракционного отражения от соответствующей фазы  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  в соответствии с формулой Вульфа–Брэгга в дифференциальной форме:

$$\epsilon_{33} = -\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta,$$

где  $\theta$  – Брэгговский угол отражения, ассоциированный с рассматриваемым семейством кристаллических плоскостей.

Для количественной оценки процессов, происходящих при отжиге, производилась декомпозиция

дифракционного максимума на несколько пиков, соответствующих тем или иным фазам, образующимся при отжиге. Для декомпозиции использовалась функция Гаусса и метод аппроксимации Левенберга–Марквардта. В ходе расчетов проводилось 100 последовательных итераций для более точного соответствия экспериментальных и расчетных кривых. После декомпозиции пика определяли положение максимумов и интегральную интенсивность линий (площадь пика).

Образцы ниобата лития с планарными ПО-волноводами также исследовали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра Bruker Spectrum Two в частотном диапазоне 400–6000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением  $< 1 \text{ см}^{-1}$ .

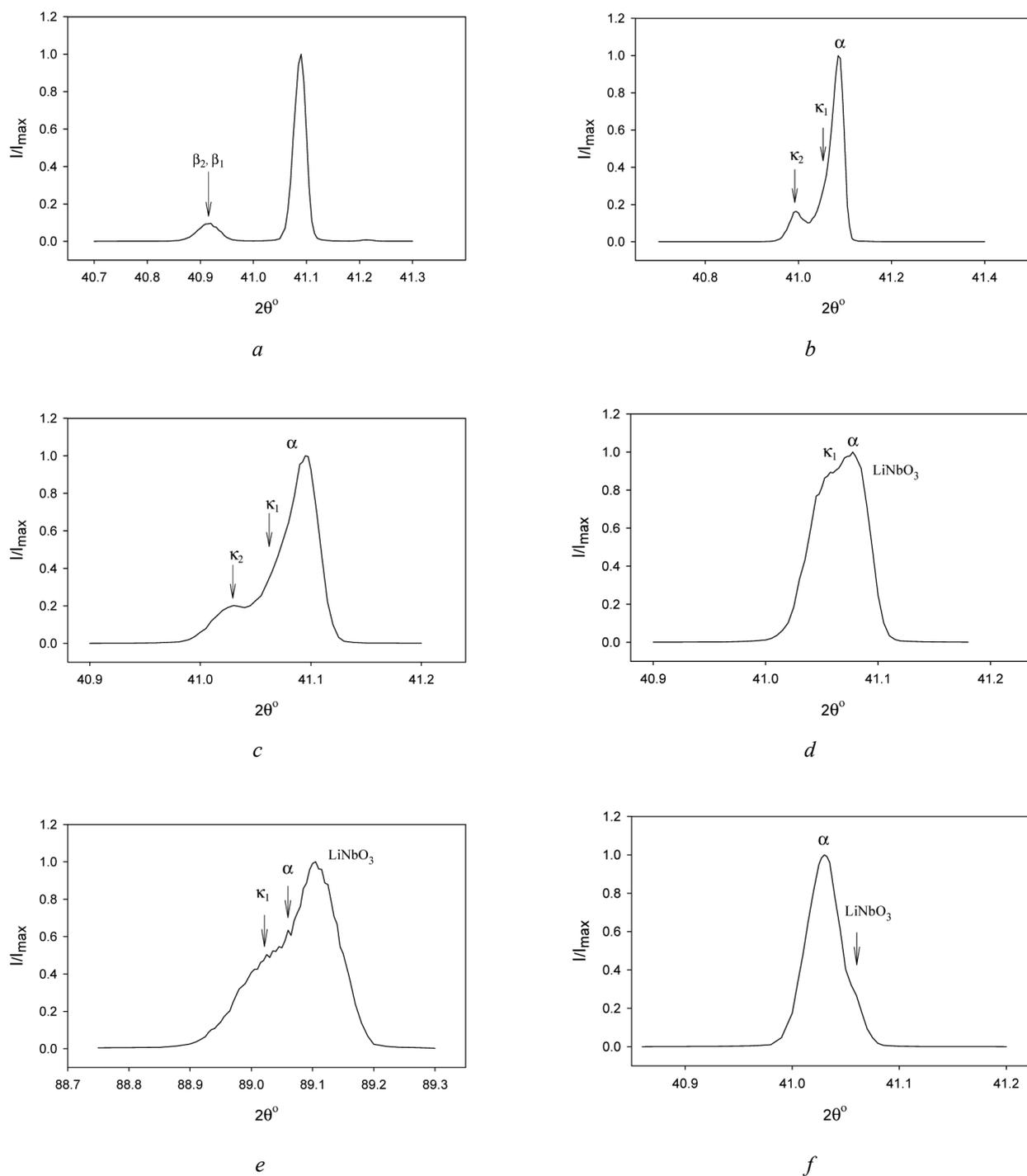
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате протонного обмена формируется протонообменный слой, состоящий из  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фаз. На это указывает достаточно широкий пик на дифрактограмме (рис. 1а) с максимумом, соответствующим деформации  $\epsilon_{33} = 4.1 \cdot 10^{-3}$ . Данный пик, вероятно, образуется из-за перекрытия пиков  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фаз, которым на структурно-фазовой диаграмме соответствуют деформации  $\epsilon_{33} = (3.1 \div 4.2) \cdot 10^{-3}$  и  $(4.3 \div 5.7) \cdot 10^{-3}$  [2].

Результаты модовой спектроскопии (рис. 2а) также указывают на образование слоя, состоящего из  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фаз, в ходе протонного обмена, что следует из сопоставления значения  $\Delta n_e$  на поверхности волновода со значениями на структурно-фазовой диаграмме [2]. Далее в процессе отжига происходит монотонное снижение величины  $\Delta n_e(0)$  и увеличение глубины волноводного слоя (рис. 2б).

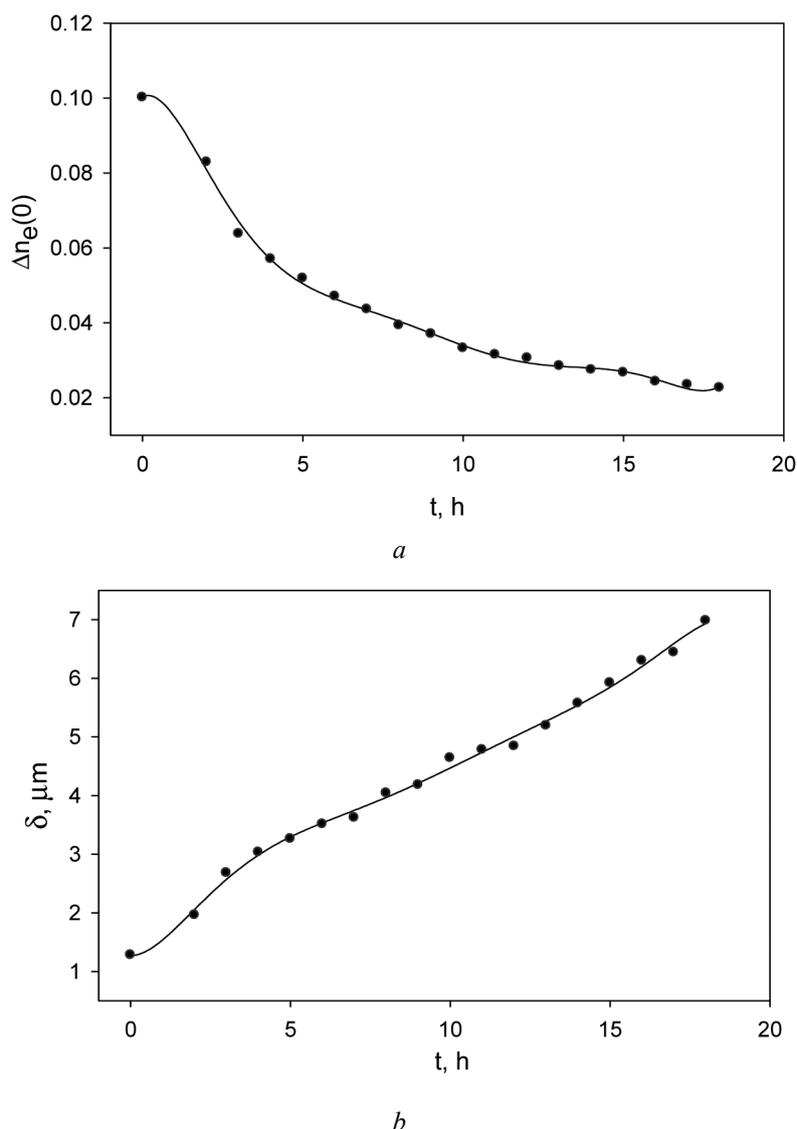
Отжиг протонообменного слоя в течение 1 ч приводит к исчезновению пика, соответствующего  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фазам, и появлению пика со значением  $\epsilon_{33} = 2.2 \cdot 10^{-3}$ , соответствующего низкотемпературной  $\kappa_2$ -фазе. Данный пик отчетливо различим на дифрактограммах линий (006) и (0012), соответствующих первому и второму порядкам отражения (рис. 1б). Заметной трансформации подвергается и основной пик; он становится асимметричным.

По результатам исследования методом ИК-спектроскопии, в отличие от X-среза, вместо размытого пика поглощения, соответствующего междузельным протонам в  $\beta_2$ -фазе, регистрируется некоторое увеличение интенсивности в области значений  $\nu = 3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3а). Поскольку протоны  $\beta_2$ -фазы в кристаллической решетке ниобата лития занимают случайные положения, их энергия связи в кристаллической решетке варьируется в



**Рис. 1.**  $\theta/2\theta$  кривые протонированных слоев на кристалле ниобата лития после отжига продолжительностью, ч:  $a - 0$ ;  $b - 1$ ;  $c - 2$ ;  $d, e - 6$ ;  $f - 15$ ;  $a-d, f$  – отражение (006);  $e$  – отражение (0012)

**[Fig. 1.**  $\theta/2\theta$  curves for proton-exchanged layers in lithium niobate crystal after annealing of duration, h:  $a - 0$ ;  $b - 1$ ;  $c - 2$ ;  $d, e - 6$ ;  $f - 15$ ;  $a-d, f$  – (006) reflection;  $e$  – (0012) reflection]



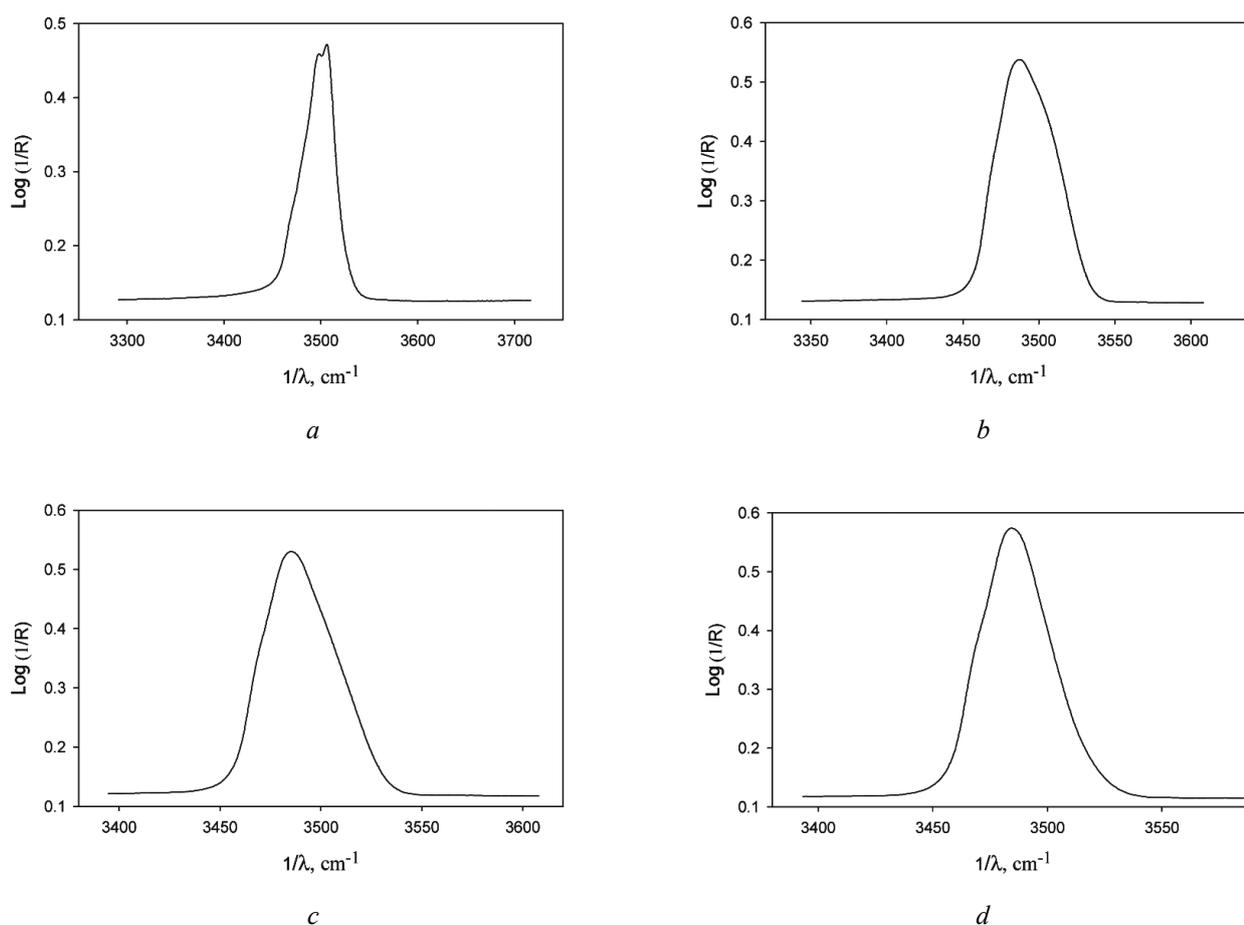
**Рис. 2.** Зависимость  $\Delta n_e(0)$  (a) и глубины волноводного слоя (b) от продолжительности отжига  
 [Fig. 2. Dependence of  $\Delta n_e(0)$  (a) and guide layer depth (b) on annealing duration]

широких пределах, поэтому увеличение поглощения имеет место в широком диапазоне значений  $\nu$ . Асимметричный максимум поглощения, расщепляющийся в верхней части на два пика, обусловлен присутствием  $\beta_1$ -фазы и  $\alpha$ -фазы в протонообменных слоях. Декомпозиция данного пика на два пика с использованием функции Гаусса и метода Левенберга–Марквардта дает компоненты с параметрами, приведенными в табл. 1.

Пик со значением волнового числа  $3481 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, соответствует  $\alpha$ -фазе, тогда как пик  $3504 \text{ см}^{-1}$ , возможно, обусловлен присутствием  $\beta_1$ -фазы в протонообменном слое. В то же время, в работе [11] для  $\beta_1$ -фазы приводится значение  $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\alpha$ -фазы –  $\nu = 3488 \text{ см}^{-1}$ .

Для установления фаз, которые могут присутствовать в протонообменных слоях, проводилась также декомпозиция рентгеновских пиков; ее результаты представлены в табл. 2. Установление природы фаз проводилось путем сопоставления величин деформаций, полученных после декомпозиции пиков, со структурно-фазовой диаграммой.

Из табл. 2 следует, что после 1 ч отжига в протонообменных слоях присутствуют  $\kappa_2$ -фаза,  $\kappa_1$ -фаза и  $\alpha$ -фаза. Присутствие  $\alpha$ -фазы объясняется тем, что она в небольших количествах имеется даже в непротонированном ниобате лития [12]; кроме того, в результате диффузии в ходе протонного обмена и отжига некоторая часть протонов может оказаться



**Рис. 3.** ИК-спектры поглощения протонированного ниобата лития после отжига в течение, ч:  
*a* – 0, *b* – 2, *c* – 6, *d* – 18

[**Fig. 3.** IR absorption spectra of protonated lithium niobate after annealing of duration, h: *a* – 0, *b* – 2, *c* – 6, *d* – 18]

**Таблица 1.** Компоненты полосы поглощения при  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$

[**Table 1.** Components of absorption band at  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ ]

Продолжительность отжига, ч [Annealing duration, h]	$\nu_{\text{макс}}$ , $\text{cm}^{-1}$ [ $\nu_{\text{макс}}$ , $\text{cm}^{-1}$ ]	Относительная интенсивность [Relative intensity]
0	3504	0.62
	3481	0.38
2	3507	0.42
	3482	0.58
4	3509	0.29
	3484	0.71
6	3505	0.38
	3482	0.62
15	3484	1.00

за пределами слоев  $\kappa_2$ - и  $\kappa_1$ -фаз. Следует отметить, что микроскопические исследования с использованием поляризованного света в темном и светлом полях не выявили образования частиц  $\kappa_1$ -фазы, как это имело место при аналогичном отжиге протонообменных слоев, сформированных на X-срезе кристалла [8, 9].

Декомпозиция второго порядка отражения дает сопоставимые величины деформаций и несколько большую долю фазы ниобата лития, поскольку в формировании отражения участвует поверхностный слой кристалла в два раза большей толщины (табл. 2). Следует отметить, что относительные интенсивности линий той или иной фазы, получен-

**Таблица 2.** Деформации ( $\epsilon_{33}$ ) и интегральные интенсивности линий ( $I$ ), полученные при декомпозиции отражений (006) и (0012)**[Table 2.** Strains ( $\epsilon_{33}$ ) and relative intensities ( $I$ ) of lines obtained at decomposing reflections (006) and (0012)]

$t_{\text{отж}}, \text{ч}$ [ $t_{\text{anneal}}, \text{h}$ ]	Деформация, $\epsilon_{33} \cdot 10^3$ [Strain]			Относительная интенсивность, $I$ [Relative intensity]			
	$\kappa_2$	$\kappa_1$	$\alpha$	$\kappa_2$	$\kappa_1$	$\alpha$	LiNbO <sub>3</sub>
Отражение (006) [Reflection (006)]							
1	2.2	0.8	0.3	0.14	0.29	0.31	0.26
2	1.6	1.0	0.4	0.06	0.24	0.25	0.45
4	–	0.6	–	–	0.67	–	0.33
6	–	0.7	0.9	–	0.64	0.01	0.35
9	–	0.7	0.7	–	0.69	0.08	0.23
12	–	1.0	0.6	–	0.01	0.81	0.18
15	–	–	0.8	–	–	0.95	0.05
Отражение (0012) [Reflection (0012)]							
1	2.3	0.8	0.3	0.16	0.27	0.03	0.54
2	1.6	0.7	0.3	0.14	0.23	0.08	0.55
4	–	0.7	0.1	–	0.64	0.07	0.29
6	–	1.0	0.4	–	0.54	0.24	0.21

ные в результате декомпозиции экспериментальных пиков, использовались лишь для приближенной оценки долей соответствующих фаз.

Увеличение продолжительности отжига до 2 ч (рис. 1с) приводит к некоторому смещению пика  $\kappa_2$ -фазы, соответствующему снижению деформаций ( $\epsilon_{33} = 1.6 \cdot 10^{-3}$  – первый порядок отражения,  $\epsilon_{33} = 2.0 \cdot 10^{-3}$  – второй порядок отражения) и доли  $\kappa_2$ -фазы (табл. 2). Асимметричность основного пика еще больше увеличивается (рис. 4). Деформации для  $\kappa_1$ -фазы и  $\alpha$ -фазы несколько возрастают (табл. 2). Значение  $\Delta n_e$  на поверхности волновода указывает на присутствие  $\kappa_2$ -фазы в поверхностном слое после 2 ч отжига (рис. 2). Микроскопическое исследование не выявило образования частиц  $\kappa_1$ -фазы в ходе дальнейшего отжига.

После отжига в течение 2 ч отсутствует ИК-поглощение, соответствующее  $\beta_2$ -фазе (рис. 3b), декомпозиция асимметричного пика ( $\nu \sim 3500 \text{ см}^{-1}$ ) дает близкие значения волновых чисел (табл. 1). Однако, в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа максимумы, полученные в результате декомпозиции, могут соответствовать  $\kappa_1$ - и  $\kappa_2$ -фазам ( $\nu = 3507 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\alpha$ -фазе ( $\nu = 3482 \text{ см}^{-1}$ ).

При дальнейшем отжиге происходит монотонное снижение величины  $\Delta n_e$  и увеличение глубины волновода. Характерной горизонтальной площадки, которая регистрировалась при отжиге протоннообменных слоев на X-срезе и соответствовала

переходу  $\kappa_2$ -фазы в  $\kappa_1$ -фазу с образованием частиц последней, на Z-срезе не наблюдалось.

После 4 ч отжига пик на дифрактограммах, соответствующий  $\kappa_2$ -фазе, исчезает, происходит дальнейшее увеличение асимметричности основного пика. Можно предположить, что после 4 ч отжига процесс фазового превращения  $\kappa_2$ -фазы в  $\kappa_1$ -фазу (низкотемпературная) практически завершен. На это указывают и результаты молекулярной спектроскопии, поскольку величина  $\Delta n_e$  на поверхности волновода соответствует  $\kappa_1$ -фазе (рис. 2). Глубина волновода достигает  $\sim 3 \text{ мкм}$ . Это примерно соответствует толщине слоя на поверхности кристалла, от которого происходит отражение рентгеновских лучей при регистрации линии (006).

Декомпозиция основного пика указывает на присутствие  $\kappa_1$ -фазы со значением  $\epsilon_{33} = (0.6-0.7) \cdot 10^{-3}$  и заметное увеличение доли  $\kappa_1$ -фазы (табл. 2). При декомпозиции второго порядка отражения – линии (0012) – было выявлено лишь незначительное присутствие  $\alpha$ -фазы (доля  $\alpha$ -фазы – 0.07). Результаты оптической микроскопии здесь и в ходе дальнейшего отжига также не выявили образования частиц  $\kappa_1$ -фазы. Следовательно, в процессе отжига когерентность слоев, образованных из различных фаз, не нарушается.

Декомпозиция полосы поглощения (рис. 3с) дает два компонента с волновыми числами 3509 и

3484  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1), которые могут соответствовать  $\kappa_1$ -фазе и  $\alpha$ -фазе.

После отжига в течение 6 и 9 ч регистрируется единственный асимметричный пик (рис. 1d, e), асимметричность данного пика максимальна при времени отжига 6 ч. Асимметричность пика вызвана присутствием  $\kappa_1$ - и  $\alpha$ -фаз наряду с фазой ниобата лития (табл. 2). Величина деформаций, соответствующих  $\kappa_1$ -фазе, и ее содержание с увеличением продолжительности отжига (с 4 до 9 ч) изменяется незначительно, тогда как содержание  $\alpha$ -фазы постепенно увеличивается, одновременно снижается доля ниобата лития. Деформации, соответствующие  $\alpha$ -фазе, увеличиваются и при времени отжига 6 ч даже незначительно превышают деформации, характерные для  $\kappa_1$ -фазы, несмотря на меньшую концентрацию протонов в  $\alpha$ -фазе по сравнению с их концентрацией в  $\kappa_1$ -фазе. Такое соотношение деформаций не противоречит структурно-фазовой диаграмме [2]. Величина  $\Delta n_c(0) = 0.037$  может соответствовать одновременно присутствию  $\kappa_1$ - и  $\alpha$ -фаз.

Декомпозиция полосы поглощения (рис. 3c) после 6 ч отжига дает два компонента с волновыми числами 3505 и 3482  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1), которые также могут соответствовать  $\kappa_1$ -фазе и  $\alpha$ -фазе. Снижение волнового числа первого компонента, вероятно, связано со снижением концентрации протонов в  $\kappa_1$ -фазе в результате отжига.

При времени отжига 12 ч существенно уменьшаются асимметричность пика и доля  $\kappa_1$ -фазы, значительно увеличивается доля  $\alpha$ -фазы (табл. 2). Вероятно, превращение  $\kappa_1$ -фазы в  $\alpha$ -фазу происходит, в основном, при отжиге за промежуток времени с 9 до 12 ч. Следует отметить, что асимметричность пика наблюдается в его правой части, что может быть обусловлено вкладом фазы ниобата лития. Такая же асимметричность наблюдается при времени отжига 15 ч (рис. 1f).

Некоторое увеличение деформаций  $\kappa_1$ -фазы (время отжига 12 ч), возможно, связано с тем, что оставшийся тонкий слой данной фазы располагается в непосредственной близости от поверхности кристалла. Именно в этом слое в ходе протонного обмена достигаются максимальные концентрации протонов и возникают наибольшие деформации. При времени отжига 15 ч в протонообменных слоях не обнаруживается  $\kappa_1$ -фаза. Протонообменный слой состоит преимущественно из  $\alpha$ -фазы (табл. 2). На это указывают и результаты ИК-спектроскопии, поскольку при временах отжига 15 и 18 ч имеется единственный пик поглощения при 3484  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий  $\alpha$ -фазе (рис. 3d).

## ВЫВОДЫ

1. С использованием методов модовой спектроскопии, оптической микроскопии в поляризованном свете, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии установлена последовательность фазовых превращений при отжиге (330 °C) протонообменных слоев, сформированных на кристаллах ниобата лития (Z-срез):  $\beta_1, \beta_2$ -фазы  $\rightarrow \kappa_2$ -фаза  $\rightarrow \kappa_1$ -фаза  $\rightarrow \alpha$ -фаза.

2. В процессе отжига в ходе фазовых превращений когерентность слоев, образованных из различных фаз, не нарушается, что обусловлено меньшей величиной деформаций (напряжений) формирующихся протонообменных фаз по сравнению с деформациями (напряжениями) на X-срезе кристалла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 17-43-590309 p\_a).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Kostritskii S. M., Alkaev A. N., Maslennikov E. I., Paderin E. M., Apraksin D. V., Laurell F. // *Microelectronic Engineering*, 2003, vol. 69, pp. 228–236.
2. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1996, vol. 2, № 2, pp. 187–196.
3. Kostritskii S. M., Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Sevostyanov O. G., Chirkova I. M., Mitrokhin V. P. // *J. Appl. Spectroscopy*, 2015, vol. 82, № 2, pp. 234–241.
4. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. // *Optics Letters*, 1988, vol. 13, № 11, pp. 1050–1052.
5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // *Technical Physics*, 1999, vol. 44, № 3, pp. 307–316.
6. Chen S., Baldi P., De Micheli M. P., Ostrowsky D. B., Leycuras A., Tartarini G., Bassi P. // *J. Lightwave Technol.*, 1994, vol. 12, № 5, pp. 862–871.
7. Sun Jian, Xu Chang-qing // *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, article ID 043102, 8 pp.
8. Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Permyakova M. A., Shevtsov D. I. // *Ferroelectrics*, 2017, vol. 508, № 1, pp. 40–48.
9. Мушинский С. С., Петухов И. В., Пермякова М. А., Кичигин В. И., Малинина Л. Н., Волынцев А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19, № 4, с. 551–560.
10. Колосовский Е. А., Петров Д. В., Царев А. В. // *Ж. квант. электрон.*, 1981, т. 8, № 12, с. 2557–2568.
11. Kuneva M., Tonchev S., Thatsi E., Lampakis D. // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol. 7, № 1, pp. 549–552.
12. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. // *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, № 5, pp. 349–392.

## PECULIARITIES OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN PROTON EXCHANGED LAYERS OF Z-CUT LITHIUM NIOBATE CRYSTAL DURING ANNEALING

© 2018 I. V. Petukhov, S. S. Mushinsky, M. A. Permyakova, V. I. Kichigin,  
L. N. Malinina, A. B. Volyntsev

Perm State University, 15 Bukirev str., Perm, Russia  
e-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Received 17.05.2018

**Abstract.** Lithium niobate crystals are widely used in the manufacturing of integrated optical phase and intensity modulators. The production method is based on the formation of optical waveguides in the surface layers of LiNbO<sub>3</sub> by means of proton exchange. Subsequent annealing of proton-exchanged structures is usually performed in order to obtain stable and low-loss waveguides.

The aim of this paper is to study phase transitions in the surface layer of proton-exchanged waveguides on Z-cuts of lithium niobate crystals during annealing. In our research, the following methods were used: polarized light optical microscopy (bright field and dark field), mode spectroscopy (determination of the refractive index profile), IR-spectroscopy, and XRD ( $\theta/2\theta$  curves). Congruent lithium niobate (Sipat) was used as a material. Proton exchange was carried out in molten benzoic acid at 190 °C for 2 hours. The samples were then annealed at 1-hour intervals at 330 °C. The total duration of annealing was 18 hours.

The sequence of the phase transformations at annealing proton-exchange layers on Z-cut lithium niobate crystals is similar to that on X cut:  $\beta_1, \beta_2$ -phase  $\rightarrow \kappa_2$ -phase  $\rightarrow \kappa_1$ -phase  $\rightarrow \alpha$ -phase. The difference is that  $\kappa_1$ -phase particles are not formed during annealing and the coherence of the layers of different phases is not disturbed. This results from a lesser magnitude of strains in proton-exchange phases on Z cut LiNbO<sub>3</sub> as compared to X cut.

**Keywords:** lithium niobate, Z-cut, proton exchange, annealing, phase transformation.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/581>

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grant Russian Foundation for Basic Research No. 17-43-590309 p\_a.

### REFERENCES

1. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Kostritskii S. M., Alkaev A. N., Maslennikov E. I., Paderin E. M., Apraksin D. V., Laurell F. *Microelectronic Engineering*, 2003, vol. 69, pp. 228–236. DOI: 10.1016/S0167-9317(03)00302-2
2. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1996, vol. 2, no. 2, pp. 187–196. DOI: 10.1109/2944.577359
3. Kostritskii S. M., Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Sevostyanov O. G., Chirkova I. M., Mitrokhin V. P. *J. Appl. Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 2, pp. 234–241. DOI: 10.1007/s10812-015-0091-2
4. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. *Optics Letters*, 1988, vol. 13, no. 11, pp. 1050–1052. DOI: 10.1364/OL.13.001050
5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. *Technical Physics*, 1999, vol. 44, no. 3, pp. 307–316. DOI: 10.1134/1.1259243
6. Chen S., Baldi P., De Micheli M. P., Ostrowsky D. B., Leycuras A., Tartarini G., Bassi P. *J. Lightwave Technol.*, 1994, vol. 12, no. 5, pp. 862–871. DOI: 10.1109/50.293979
7. Sun Jian, Xu Chang-qing. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, article ID 043102, 8 pp. DOI: 10.1063/1.4906222
8. Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Permyakova M. A., Shevtsov D. I. *Ferroelectrics*, 2017, vol. 508, no. 1, pp. 40–48. DOI: 10.1080/00150193.2017.1286702
9. Mushinsky S. S., Petukhov I. V., Permyakova M. A., Kichigin V. I., Malinina L. N., Volyntsev A. B. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 551–560. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_19\\_4\\_2017\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_19_4_2017_011.pdf) (in Russ.)
10. Kolosovskii E. A., Petrov D. V., Tsarev A. V. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1981, vol. 11, no. 12, pp. 1560–1566. DOI: 10.1070/QE1981v011n12ABEH008650
11. Kuneva M., Tonchev S., Thatsi E., Lampakis D. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 549–552. Available at: [http://joam.inoe.ro/arhiva/pdf7\\_1/Kuneva.pdf](http://joam.inoe.ro/arhiva/pdf7_1/Kuneva.pdf)
12. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, no. 5, pp. 349–392. DOI: 10.1080/00018739600101517

*Петухов Игорь Валентинович* – к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396789, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

*Мушинский Сергей Сергеевич* – инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396789, e-mail: sergey.mushinsky@gmail.com

*Пермякова Мария Александровна* – магистрант кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396789

*Кичигин Владимир Иванович* – с. н. с. кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

*Малинина Людмила Николаевна* – инженер кафедры физики твердого тела, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396383

*Волынцев Анатолий Борисович* – д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396410, e-mail: voland@psu.ru

*Igor V. Petukhov* – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry; Perm State University, tel.: +7(342) 2396789, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

*Sergey S. Myshinsky* – Engineer, Perm State University; tel.: +7(342) 2396789, e-mail: sergey.mushinsky@gmail.com

*Mariya A. Permyakova* – graduate student, Department of Physical Chemistry, Perm State University; tel.: +7(342) 2396789

*Vladimir I. Kichigin* – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Physical Chemistry, Perm State University; tel.: +7(342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

*Ljudmila N. Malinina* – Engineer of Solid State Physics Department, Perm State University; tel.: +7(342) 2396383

*Anatoliy B. Volyntsev* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Solid State Physics Department, Perm State University; tel.: +7(342) 2396410, e-mail: voland@psu.ru

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS–ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ

© 2018 Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов, А. Н. Нитута, О. В. Звягина, Е. Ю. Проскурина

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

Поступила в редакцию 03.05.2018

**Аннотация.** Представлены результаты исследования пленок системы CdS–ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений  $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$  ( $M = Cd, Zn$ ) при температуре 400 °С в присутствии ионов меди в концентрации  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  ат. %. Исследованы спектры поглощения в области края фундаментального поглощения, спектры фотолюминесценции и фазовый состав сульфидов. Найденны концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  и межплоскостного расстояния  $d(x)$  пленок системы CdS–ZnS. Выявлено, что введение примеси ионов меди в концентрации  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  ат. % увеличивает интенсивность фотолюминесценции.

**Ключевые слова:** метод пиролиза аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, пленки, сульфиды кадмия-цинка, оптическая ширина запрещенной зоны, спектры фотолюминесценции.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>

### ВВЕДЕНИЕ

Пленки твердых растворов сульфидов кадмия-цинка, легированные ионами меди, представляют значительный интерес для науки и микроэлектроники ввиду перспективности создания на их основе различных устройств: детекторов, светодиодов, электролюминесцентных экранов, лазеров, фотопреобразователей, устройств отображения информации и многих других приборов [1–4]. Поэтому актуальным является синтез пленок системы CdS–ZnS, активированных ионами меди, с контролируемой кристаллической структурой, оптическими и люминесцентными свойствами.

Ранее [5] были изучены люминесцентные свойства пленок CdS:Cu, осажденных пиролизом растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС)  $[Cd(N_2H_4CS)_2Cl_2]$  при температуре 400 °С, и выяснен механизм включения примеси в структуру сульфида. Проведенные в [6] исследования показали, что при введении ионов меди в концентрации  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  ат. % люминесценция пленок  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ , осажденных из ТКС  $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ , усиливается в синей и зеленой областях спектра до 10 раз.

Целью данной работы является исследование влияния примеси ионов меди ( $10^{-7}$ – $10^{-3}$  ат. %) на

кристаллическую структуру, оптические и люминесцентные свойства пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов ТКС  $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки системы CdS–ZnS синтезировали методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений  $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$  и  $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$  в присутствии ионов меди ( $10^{-7}$ – $10^{-3}$  ат. %). Для получения ТКС использовали бромиды металлов  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$  и  $ZnBr_2$  марки Х.Ч. (0.05 моль/л) и тиомочевину  $N_2H_4CS$  марки ОС.Ч. (0.2 моль/л). В качестве активирующей примеси применяли бромид меди (+2). Проведенные ранее исследования [5] показали, что концентрация легирующей добавки в пленке соответствует ее концентрации в растворе. Концентрацию активатора в пленках пересчитывали в ат. % Cu.

В качестве подложек использовали кварцевые и ситалловые пластины. Температура синтеза составляла 400 °С, время напыления образца 1–2 мин.

Определение кристаллической структуры и фазового состава пленок, полученных на кварцевых подложках, проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL XTRA Ther-

mo Scientific (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ). Межплоскостные расстояния  $d$ , полученные из дифрактограмм, сравнивали со справочными из базы данных [7].

Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  исследуемых сульфидов определяли из спектров поглощения по краю собственного поглощения из спектральной зависимости  $D = f(h\nu)$  ( $D$  – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [8]. Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометрах СФ-2000-02 и Lambda 650 в диапазоне 190–900 нм относительно чистой подложки.

Спектры фотolumинесценции (ФЛ) пленок, осажденных на ситалле, были сняты на автоматической спектральной установке в диапазоне 400–800 нм при комнатной температуре. Для возбуждения фотolumинесценции использовался светодиод HPL-H77V1BA-V2 с длиной волны  $\lambda = 380$  нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектр ФЛ образца регистрировался при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ-35А.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью метода пиролиза аэрозоля растворов ТКС является то, что в зависимости от химической природы координационного прекурсора (вид лигандов, пространственное строение, образование водородных связей) возможно формирование сульфида металла той или иной полиморфной модификации. В галогенидных комплексах  $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) имеются искаженные тетраэдрические фрагменты  $\text{CdS}_2\text{X}_2$ , из которых при термическом разрушении ТКС образуется наиболее устойчивая вюртцитная фаза сульфида [9, 10]. При этом одним из основных типов дефектов в формирующихся пленках  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  является атом галогена в анионной подрешетке ( $\text{Cl}_s^-$ ,  $\text{Br}_s^-$ ).

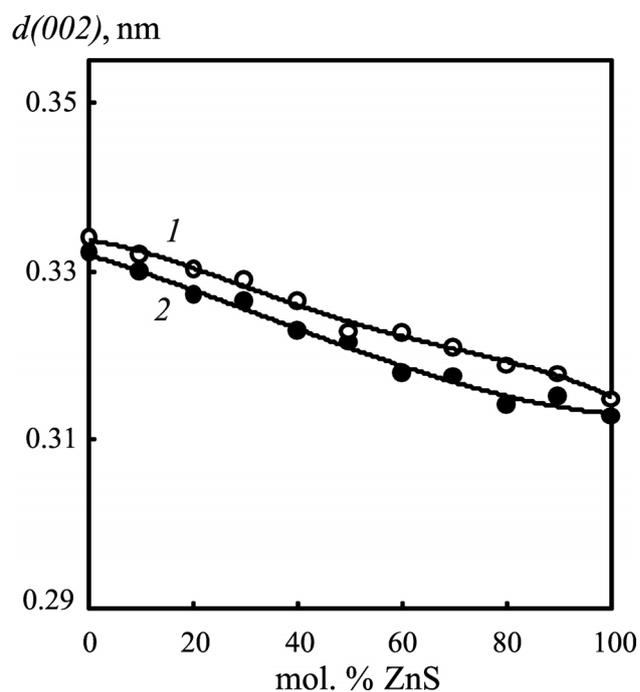
Согласно результатам рентгенофазового анализа пленки системы CdS–ZnS независимо от концентрации ионов меди кристаллизуются в структуре вюртцита (табл. 1). Межплоскостное расстояние  $d$  в исследуемых образцах для различных плоскостей  $hkl$  (например,  $d_{002}$ ) при повышении в них доли сульфида цинка плавно уменьшается (рис. 1, табл. 1), что говорит об образовании неограниченных твердых растворов в рассматриваемой системе. При этом для пленок  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ , легированных

ионами меди в разных концентрациях, наблюдается сходный характер изменения  $d(x)$ .

Анализ результатов РФА показал, что значения межплоскостных расстояний для легированных пленок одного и того же состава близки к значениям  $d$  для нелегированных образцов. Так, для “чистых” пленок сульфида кадмия значение межплоскостного расстояния для плоскости (002) составляет 0.334 нм, для легированных ионами меди в концентрации от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  ат. % – 0.3340, 0.3336, 0.3345, 0.3322 и 0.3338 нм соответственно. Этот факт указывает на то, что введение активирующей примеси в данных концентрациях не оказывает сильного влияния на кристаллическую структуру синтезированных сульфидов  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ .

На дифрактограммах всех исследуемых образцов системы CdS–ZnS наиболее интенсивными являются рефлекссы, относящиеся к плоскости отражения (002), что позволяет говорить о преимущественной ориентации кристаллитов в этом направлении.

Спектры поглощения пленок системы CdS–ZnS, нелегированных и активированных ионами меди, имеют сходный вид. В качестве примера на



**Рис. 1.** Зависимость межплоскостного расстояния (002) от состава пленок системы CdS–ZnS, нелегированных (1) и легированных ионами меди в концентрации  $10^{-4}$  ат. % (2)

[Fig. 1. Dependence of the interplanar distances (002) on the composition of CdS–ZnS films, undoped (1) and doped by copper ions in a concentration of  $10^{-4}$  at. % (2)]

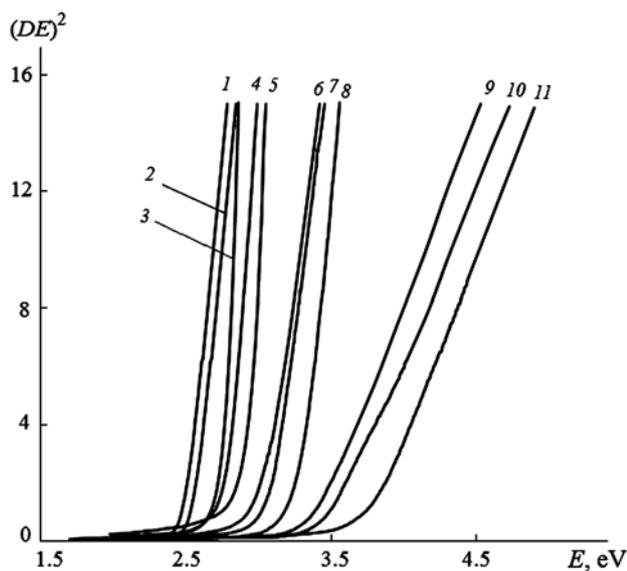
Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках системы CdS–ZnS, легированных ионами меди  
 [Table 1. Interplanar distances in the films of the CdS–ZnS system doped by copper ions]

$x_{\text{ZnS}}$ , мол. % [ $x_{\text{ZnS}}$ , mol. %]	Концентрация ионов меди [Concentration of copper ions]							
	$10^{-6}$ ат. % [ $10^{-6}$ at. %]				$10^{-5}$ ат. % [ $10^{-5}$ at. %]			
	d, нм	I, %	Отнесение [Assignment]		d, нм	I, %	Отнесение [Assignment]	
			фаза [phase]	<i>hkl</i>			фаза [phase]	<i>hkl</i>
0	0.3336	100	w	002	0.3568	20	w	100
	0.3138	15	w	101	0.3345	51	w	002
	0.1569	23	w	202	0.3143	33	w	101
					0.2062	10	w	110
10	0.3312	100	w	002	0.3538	23	w	100
	0.3133	10	w	101	0.3315	46	w	002
	0.1570	16	w	202	0.3135	70	w	101
					0.2045	10	w	110
20	0.3283	100	w	002	0.3510	27	w	100
	0.3128	24	w	101	0.3287	72	w	002
	0.1570	42	w	202	0.3101	64	w	101
					0.2027	11	w	110
30	0.3476	5	w	100	0.3477	18	w	100
	0.3258	100	w	002	0.3259	100	w	002
	0.3071	28	w	101	0.3069	54	w	101
	0.1569	44	w	202	0.2007	9	w	110
40	0.3447	8	w	100	0.3455	19	w	100
	0.3236	100	w	002	0.3236	76	w	002
	0.3048	10	w	101	0.3051	19	w	101
	0.1567	60	w	202	0.1996	10	w	110
50	0.3434	7	w	100	0.3434	25	w	100
	0.3222	100	w	002	0.3220	90	w	002
	0.3037	10	w	101	0.3035	23	w	101
					0.1985	14	w	110
60	0.3413	25	w	100	0.3412	18	w	100
	0.3198	100	w	002	0.3201	93	w	002
	0.3013	19	w	101	0.3015	25	w	101
					0.1973	14	w	110
70	0.3179	30	w	002	0.3365	12	w	100
	0.1551	15	w	202	0.3182	72	w	002
80	0.3347	45	w	100				
	0.3149	100	w	002	0.3157	100	w	002
90	0.3141	36	w	002	0.3145	29	w	002
					0.2998	50	w	101
100	0.3117	20	w	002	0.3129	100	w	002

рис. 2 представлены спектры поглощения образцов, легированных ионами меди в концентрации  $10^{-7}$  ат. %.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания сульфида цинка в осаждаемых образцах происходит смещение края поглощения в область более

коротких длин волн. При этом оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых сульфидов плавно и постепенно повышается (рис. 3), что указывает на формирование неограниченных твердых растворов в системе CdS–ZnS. Такой характер концентрационных зависимостей  $E_g(x)$  наблюдается для всех

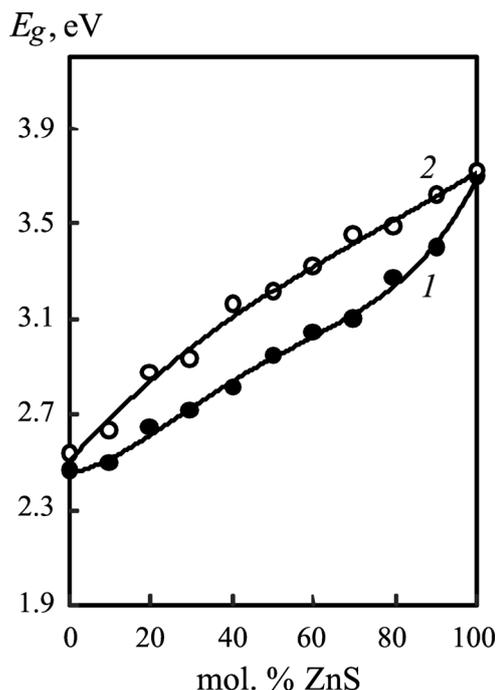


**Рис. 2.** Спектры поглощения пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди в концентрации  $10^{-7}$  ат. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 мол. % ZnS  
 [Fig. 2. Absorption spectra of CdS–ZnS films doped by copper ions at a concentration of  $10^{-7}$  at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 mol. % ZnS]

исследуемых пленок независимо от концентрации примеси ионов меди.

Следует отметить, что при повышении концентрации активирующей примеси оптическая ширина запрещенной зоны образцов изменяется незначительно (табл. 2). Разница в значениях  $E_g$  для легированных пленок по сравнению с нелегированными составляет величину в пределах от 0.05 до 0.2эВ. Это говорит о небольших изменениях дефектной структуры сульфидов  $Cd_xZn_{1-x}S$  при введении примеси ионов меди.

Спектры фотолюминесценции пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$  чистых и полученных в присутствии ионов меди ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$  ат. %) содержат широкую сложную полосу в области 400–800 нм. На рис. 4 представлены спектры люминесценции слоев



**Рис. 3.** Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди в концентрациях  $10^{-7}$  (1) и  $10^{-4}$  (2) ат. %

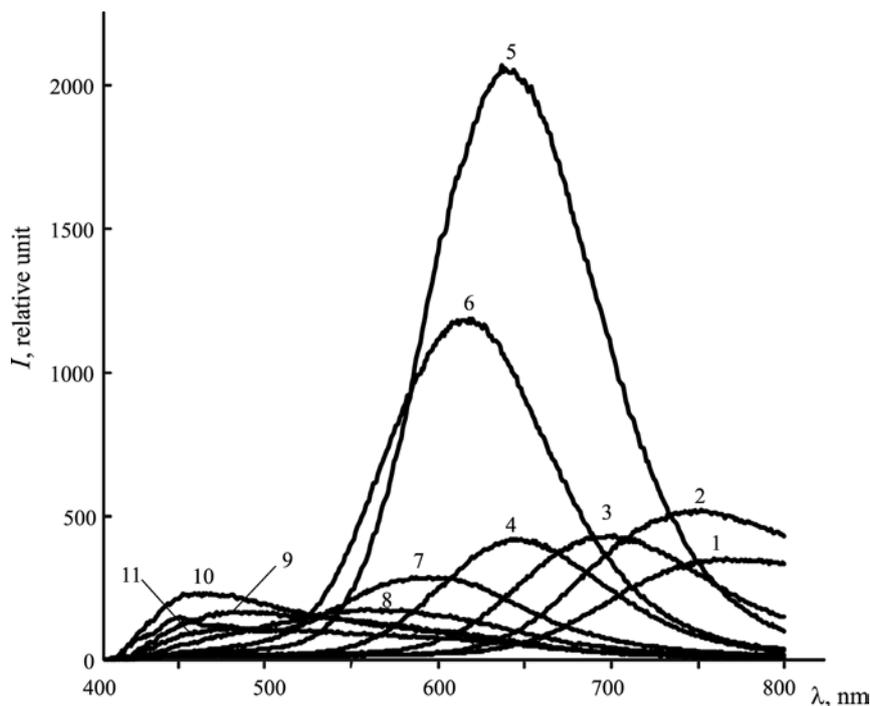
[Fig. 3. Dependencies of the optical band gap on the composition of the CdS–ZnS films doped by copper ions in concentrations of  $10^{-7}$  (1) and  $10^{-4}$  (2) at. %]

CdS–ZnS, легированных ионами меди в концентрации  $10^{-6}$  ат. %.

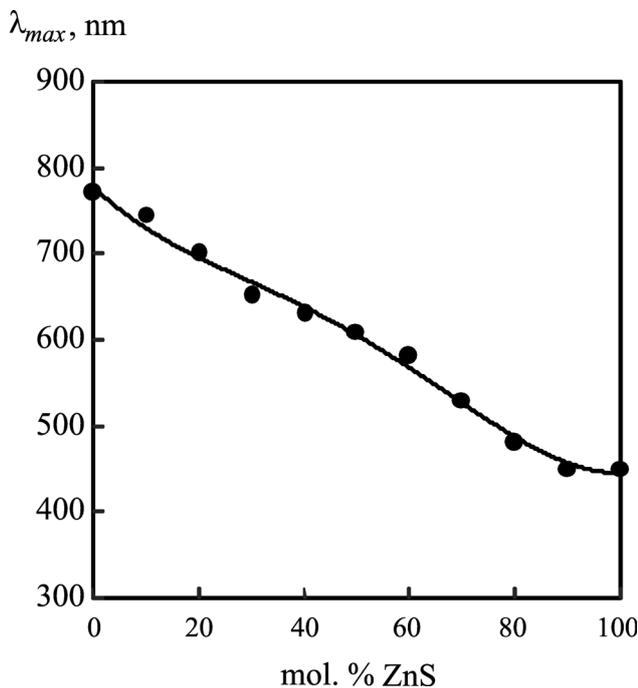
Образцы, близкие по составу к сульфиду кадмия (от CdS до  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ), характеризуются наибольшей интенсивностью свечения. Это обусловлено повышением концентрации собственных дефектов, ответственных за центры излучательной рекомбинации, при увеличении содержания сульфида цинка в пленках при образовании твердых растворов замещения  $Cd_xZn_{1-x}S$ . При повышении содержания сульфида цинка в образцах максимум полосы фотолюминесценции смещается в более коротковолновую область (рис. 4, 5). Это характерно как для “чистых”, так и легированных сульфидов  $Cd_xZn_{1-x}S$ .

**Таблица 2.** Оптическая ширина запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди  
 [Table 2. Optical band gap of the CdS–ZnS films doped by copper ions]

Состав [Sample composition]	Концентрация ионов меди, ат. % [Concentration of copper ions, at. %]					
	0	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
CdS	2.52	2.46	2.46	2.47	2.53	2.55
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	3.14	2.95	3.15	3.21	3.21	3.15
ZnS	3.69	3.70	3.84	3.81	3.73	3.83



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди в концентрации  $10^{-6}$  ат. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 мол. % ZnS  
**[Fig. 4.** Photoluminescence spectra of CdS–ZnS films doped by copper ions in a concentration of  $10^{-6}$  at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 mol. % ZnS]



**Рис. 5.** Зависимость положения максимума полосы люминесценции от состава пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди в концентрации  $10^{-6}$  ат. %  
**[Fig. 5.** Dependence of the position of the luminescence maximum on the composition of films of the CdS–ZnS system doped by copper ions in a concentration of  $10^{-6}$  at. %]

Каждая широкая полоса фотолюминесценции состоит из трех или четырех элементарных составляющих, что подробно рассмотрено в работе [6]. Структуру широких полос ФЛ можно объяснить следующим образом. Так как процесс осаждения образцов осуществляется на воздухе, образующиеся сульфиды содержат кислород, который совместно с легирующей примесью и собственными дефектами обуславливает люминесцентные свойства пиролитических пленок.

Являясь изоэлектронной примесью, кислород занимает места серы в узлах кристаллической решетки  $O_S^\times$  [11, 12]. Внедрение кислорода  $O_S^\times$ , по всей видимости, приводит к смещению ближайшего атома кадмия (цинка), находящегося в центре тетраэдра, и образованию комплексов дефектов  $[M_i^{\cdot\cdot} \cdot V_M^{\prime\prime}]^\times$ ,  $[M_i^\cdot \cdot V_M^{\prime\prime}]'$ ,  $[M_i^{\cdot\cdot} \cdot V_M^{\prime\prime}]'$  [11]. Эти пары дефектов совместно с кислородом, занимающим места серы, образуют центры люминесценции в сульфидах цинка и кадмия. При легировании ионы меди замещают междоузельные ионы металла в обеих подрешетках с образованием центров  $[O_S^\times \cdot Cu_i^\cdot \cdot V_M^{\prime\prime}]'$ ,  $[O_S^\times \cdot Cu_i^{\cdot\cdot} \cdot V_M^{\prime\prime}]^\times$ ,  $[O_S^\times \cdot Cu_i^{\cdot\cdot} \cdot V_M^{\prime\prime}]'$  ( $M = Cd, Zn$ ), которые участвуют в формировании широких полос люминесценции. Кроме того, свечение обуславливают комплексы дефектов  $[V_M Br_S]'$ .

По сравнению с нелегированными образцами системы CdS–ZnS для пленок, полученных в присутствии примеси ионов меди в концентрациях  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$  ат. %, наблюдается максимальная интенсивность фотолюминесценции (табл. 3), что обусловлено возрастанием количества центров свечения. При использовании концентрации активирующей примеси  $10^{-6}$  ат. % пленки  $Cd_xZn_{1-x}S$  характеризуются наибольшей интенсивностью фотолюминесценции. При более высокой концентрации активатора ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  ат. %) интенсивность свечения уменьшается. Это может быть связано с тем, что при повышении концентрации активирующей примеси могут образовываться кластеры меди  $Cu_n$ , где  $n = 2, 3, \dots$ , являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации [13, 14].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений  $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$  ( $M = Cd, Zn$ ) при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  синтезированы пленки системы CdS–ZnS, легированные ионами меди в концентрации  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  ат. %. Установлено, что при используемых условиях осаждения в системе CdS–ZnS происходит формирование неограниченных твердых растворов вюртцитной структуры.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS при увеличении содержания в них сульфида цинка изменяется от 2.46 до 3.84 эВ. Выявлено, что введение примеси ионов меди не оказывает сильного влияния на оптическую ширину запрещенной зоны. Установлено, что при использовании активирующей примеси в концентрации  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  ат. % наблюдается высокая интенсивность фотолюминесценции пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$ , максимальное значение – при концентрации ионов меди  $10^{-6}$  ат. %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол\_а.*

*Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.*

**Таблица 3.** Максимальная интенсивность люминесценции  $I_{max}$  пленок  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ , легированных ионами меди

[Table 3. The maximum intensity of luminescence  $I_{max}$  of the films  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  doped by copper ions]

Концентрация ионов меди, ат. % [Concentration of copper ions, at. %]	$I_{max}$ , отн. ед. [ $I_{max}$ , relative unit]
0	645
$10^{-7}$	740
$10^{-6}$	2070
$10^{-5}$	1720
$10^{-4}$	582

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голота А. Ф., Ищенко В. М., Тищенко С. М. // Вестник Ставропольского государственного университета, 2009, вып. 63, с. 107–113.
2. Самохвалов М. К. *Электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов*. Ульяновск, УлГТУ, 2006, 125 с.
3. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // *ФТП*, 2003, т. 37, вып. 9, с. 1025–1055.
4. Бобренко Ю. Н., Павелец С. Ю., Семикина Т. В., Шереметова Г. И., Ярошенко Н. В. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: Сб. научн. тр.*, 2014, вып. 49, с. 69–74.
5. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Клюев В. Г., Кушнир М. А., Марков А. В. // *Неорг. матер.*, 1993, т. 29, № 3, с. 323.
6. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Клюев В. Г., Такмакова Е. В., Бездетко Ю. С. // *Журн. прикл. спектроскопии*, 2014, т. 81, № 1, с. 88–92.
7. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
8. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука, 1977, 367 с.
9. Семенов В. Н., Наумов А. В. // *Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология*, 2000, № 2, с. 50–55.
10. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нечаев И. В. // *Журн. неорг. химии*, 2011, т. 56, № 4, с. 666–672.
11. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В., Гавришук Е. М. // *ФТП*, 2001, т. 35, № 1, с. 25–33.
12. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. М.: Наука, 1987, 200 с.
13. Kluev V. G., Latyshev A. N. // *J. Inf. Recording*, 1996, vol. 23, p. 295.
14. Метелева Ю. В., Семенов В. Н., Клюев В. Г. и др. // *Неорг. матер.*, 2001, т. 37, № 12, с. 1435–1438.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE CDS-ZNS FILMS DOPED BY COPPER IONS

© 2018 T. V. Samofalova, V. N. Semenov, A. N. Nituta, O. V. Zvyagina, E. Yu. Proskurina

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

Received 03.05.2018

**Abstract.** The main purpose of this work was to study the effect of the doping impurity of copper ions ( $10^{-7}$ – $10^{-3}$  at. %) on the crystal structure, optical and luminescent properties of CdS–ZnS films prepared by spray pyrolysis method from thiourea complex compounds  $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$  ( $M = Cd, Zn$ ) at a temperature of 400 °C. X-ray diffractometry was used to determination of the crystal structure and phase composition of the obtained films. It is established that at the used conditions of the films deposition in the system CdS–ZnS unbounded solid solutions of the wurtzite structure are formed. To determine the optical band gap, the absorption spectra of the films in the region of the self-absorption edge were studied. It was found that the optical band gap of the samples varies from 2.46 to 3.84 eV with an increase in the content of zinc sulphide in them. It was found that the impurity of copper ions at used concentrations does not have a strong effect on the optical band gap. Photoluminescence spectra of  $Cd_xZn_{1-x}S$  films contain a wide complex band in the region of 400–800 nm. The position of the photoluminescence maximum shifts to the short-wavelength region with an increase in the content of zinc sulphide in the samples. The highest intensity of luminescence is characteristic for  $Cd_xZn_{1-x}S$  films with a high content of cadmium sulphide. It is established that at the concentration of copper ions at  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  at. % the high photoluminescence intensity of  $Cd_xZn_{1-x}S$  films is observed, the maximum value is it at the dopant concentration of  $10^{-6}$  at. %.

**Keywords:** aerosol pyrolysis method, thiourea complex compounds, films, sulphides of cadmium-zinc, optical bandgap, photoluminescence spectra.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>

### ACKNOWLEDGMENTS

The reported study was supported by grant the Russian Foundation for Basic Research according to the research project No 18-33-01215 mol\_a.

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

### REFERENCES

1. Golota A. F., Ishhenko V. M., Tishhenko S. M. *Vestnik Stavropol'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik Stavropol State University's], 2009, iss. 63, pp. 107–113. (in Russ.)
2. Samohvalov M. K. *Jelektricheskie karakteristiki tonkoplennochnyh jelektroljumescentnyh indikatorov* [Electrical Characteristics of Thin-Film Electroluminescent Indicators]. Ulyanovsk, UIGTU Publ., 2006, 125 p. (in Russ.)
3. Blank T. V., Gol'dberg Ju. A. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, iss. 9, pp. 999–1030. DOI: 10.1134/1.1610111
4. Bobrenko Ju. N., Pavelec S. Ju., Semikina T. V., Sheremetova G. I., Jaroshenko N. V. *Optojelektronika i poluprovodnikovaja tehnika* [Optoelectronics and Semiconductor Technology], 2014, iss. 49, pp. 69–74.
5. Semenov V. N., Sushkova T. P., Kljuev V. G., Kushnir M. A., Markov A. V. *Neorganicheskie materialy* [Inorg. Mater], 1993, vol. 29, no. 3, pp. 323–326. (in Russ.)
6. Samofalova T. V., Semenov V. N., Kljuev V. G., Takmakova E. V., Bezdetko Ju. S. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 1, pp. 87–91. DOI: 10.1007/s10812-014-9891-z
7. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
8. Ukhanov Yu. I. *Optical Properties of Semiconductors*. Moscow, Nauka Publ., 1977, 367 p. (in Russ.)
9. Semenov V. N., Naumov A. V. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2000, no. 2, pp. 50–55. (in Russ.)
10. Naumov A. V., Samofalova T. V., Semenov V. N., Nechaev I. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 621–627. DOI: 10.1134/S0036023611040218
11. Morozova N. K., Karetnikov I. A., Blinov V. V., Gavrishhuk E. M. *Semiconductors*, 2001, vol. 35, iss 1, pp. 24–32. DOI: 10.1134/1.1340285

12. Morozova N. K., Kuznecov V. A. *Zinc Sulphide. Obtaining and Optical Properties*. Moscow, Nauka Publ., 1987, 200 p. (in Russ.)

13. Kluev V. G., Latyshev A. N. *J. Inf. Recording*, 1996, vol. 23, p. 295.

14. Meteleva Yu. V., Semenov V. N., Klyuev V. G., Smerek S. A. *Inorganic Materials*, 2001, vol. 37, no. 12. pp. 1224–1227.

---

*Самофалова Татьяна Владимировна* – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

*Семенов Виктор Николаевич* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru

*Нитута Асият Насрулаховна* – аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: asiyat.nituta@yandex.ru

*Звягина Ольга Владимировна* – магистрант химического факультета, Воронежский государственный университет; e-mail: orebenok@mail.ru

*Проскурина Елена Юрьевна* – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: helko7@yandex.ru

*Tatyana V. Samofalova* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

*Victor N. Semenov* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru

*Asiyat N. Nituta* – postgraduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: asiyat.nituta@yandex.ru

*Olga V. Zvyagina* – master student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: orebenok@mail.ru

*Elena Yu. Proskurina* – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208610, e-mail: helko7@yandex.ru

## РАВНОВЕСНЫЙ ОБЪЕМ МАЛОЙ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

© 2018 А. А. Сокуров

*Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,  
ул. Шортанова 89 А, 360000 КБР, г. Нальчик, Россия  
e-mail: asokuroff@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.07.2018

**Аннотация.** В настоящей работе рассматривается малая капля жидкости, которая лежит на горизонтальной гладкой поверхности в поле силы тяжести и пребывает в термодинамическом равновесии с собственным паром. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения получено уравнение, которое выступает в роли основного условия механического равновесия капли. Данное уравнение является аналогом уравнения Башфорта – Адамса, хорошо известного из математической теории равновесных капиллярных поверхностей. Исходя из аналога уравнения Башфорта – Адамса, получены системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, описывающие профиль капли. Найдена связь между координатами произвольной точки на поверхности капли и объемом заключенной жидкости. На вычислительном эксперименте смоделировано изменение линейных размеров капли с увеличением объема жидкости. Все указанные уравнения и формулы переходят в ранее известные, если в них параметр, отвечающий за размерный эффект поверхностного натяжения, приравнять к нулю.

**Ключевые слова:** лежащая капля, поверхностное натяжение, капиллярное давление, формула Лапласа, угол смачивания, капиллярная постоянная, равновесная капиллярная поверхность, размерная зависимость, длина Толмена, средняя кривизна, радиус кривизны, нанокапля.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/583>

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних двух столетий равновесные состояния малых лежащих капель являются предметом интенсивных исследований в физике межфазных явлений [1]. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен широтой их применения в методах по определению величины поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, которые являются важнейшими термодинамическими характеристиками границ раздела фаз. Именно эти методы [2–4] считаются на практике самыми простыми, универсальными и одновременно самыми точными. Необходимо отметить, что основу большинства из них составляет использование математических моделей капель и различного рода количественных соотношений между координатами точки на поверхности капли и объемом заключенной жидкости [5, 6].

В настоящее время в связи с интенсивным развитием нанотехнологий все больше и больше внимания уделяется исследованию равновесных состояний очень малых объемов жидкости – нанокапель. Известно, что для малоразмерных капиллярных объ-

ектов, нанокапель в частности, свойственны размерные эффекты. Суть размерных эффектов в данном случае заключается в зависимости какой-либо термодинамической величины от линейных размеров исследуемого капиллярного объекта. Это касается также поверхностного натяжения и краевого угла смачивания [7–11]. Поэтому при использовании нанокапель для изучения вопросов, связанных с размерной зависимостью поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, обязательно возникнет необходимость в построении более адекватных математических моделей капель, нежели существующие на данный момент. Придется пересмотреть и количественные соотношения между координатами точки на поверхности капли и объемом. Попытке решения этих вопросов и посвящена данная статья.

### УРАВНЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАЛОЙ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

Рассмотрим малую каплю жидкости, лежащую на горизонтальной гладкой поверхности в поле силы

тяжести и пребывающую в термодинамическом равновесии с собственным паром. Будем предполагать, что жидкость и материал, из которого сделана подложка, однородны. Это дает возможность полагать, что контактный угол смачивания  $\theta$  постоянен. В работе [12] было показано, что равновесная поверхность такой капли обязательно будет поверхностью вращения с осью симметрии, перпендикулярной к подложке. По этой причине для того, чтобы вывести уравнение поверхности капли, достаточно будет вывести уравнение ее профиля в первом квадранте.

Свяжем с каплей систему декартовых координат  $xOz$  таким образом, что начало координат совпадает с апексом капли, направление вертикальной оси  $z$  совпадает с направлением вектора ускорения свободного падения, а горизонтальная ось  $x$  параллельна плоскости подложки (см. рис. 1).

Основным условием механического равновесия любых двухфазных капиллярных систем в отсутствие других внешних полей кроме однородного гравитационного поля является баланс внутрифазовых гидростатических давлений и капиллярного давления, создаваемого искривленной границей раздела фаз. Применительно к нашей капле и выбранной системе координат оно запишется так

$$2\sigma H = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = p_0 + \Delta\rho g z, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе капли,  $H$  – средняя кривизна поверхности,  $R_1$  и  $R_2$  – главные радиусы кривизны поверхности,  $p_0$  – давление в апексе капли,  $\Delta\rho$  – разность плотностей жидкой и газообразной фаз,  $g$  – ускорение свободного падения. Уравнение (1) в теории капиллярности принято называть уравнением Лапласа.

Правая часть (1) представляет собой гидростатическое давление внутри капли, а левая – капил-

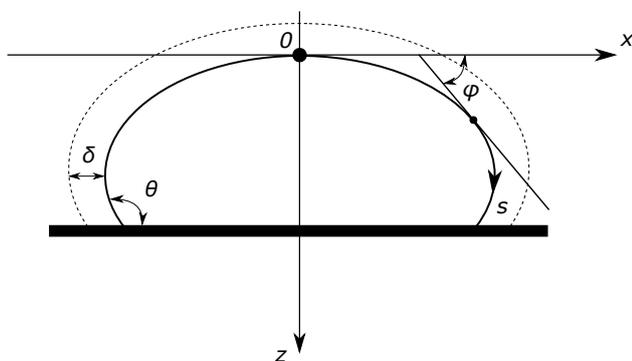


Рис. 1. Лежащая капля и связанная с ней система координат

[Fig. 1. Schematic of an axisymmetric liquid drop resting above a horizontal solid plane]

лярное давление, рассчитываемое на основе формулы Лапласа. Для массивных капель в условиях термодинамического равновесия значение поверхностного натяжения  $\sigma$  считается постоянной в каждой точке и зависит только от рода контактирующих сред. Такое допущение уже не приемлемо для очень малых капель, так как для поверхностного натяжения характерна размерная зависимость. Эта зависимость определяется следующей формулой [13]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}, \quad (2)$$

где  $\sigma^{(\infty)}$  – поверхностное натяжение плоской поверхности,  $\delta$  – неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазного слоя. Обычно в научной литературе он называется длиной Толмена и типичные его значения находятся в интервале 1–10 нм.

Перепишем условие механического равновесия (1) с учетом формулы (2)

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)}, \quad (3)$$

где для краткости записи введены обозначения:  $\lambda = p_0 / \sigma^{(\infty)}$ ,  $\beta = \Delta\rho g / \sigma^{(\infty)}$  – капиллярная постоянная. Капиллярная постоянная  $\beta$  наряду с капиллярной длиной  $l_c = \beta^{-1/2}$  играет важную роль при оценке влияния гравитационного поля на форму капиллярных поверхностей. В частности, при  $\beta = 0$  очевидным решением уравнения (3) служит поверхность с постоянной положительной ( $\delta\lambda < 1$ ) средней кривизной, которой является сфера. Соответственно, чем меньше  $\beta$ , тем ближе будет форма капли к сферической. Исходя из определения  $\beta$ , можно перечислить ситуации, когда реализуется условие  $\beta \approx 0$ : плотность жидкости невелика; в невесомости  $g = 0$ ; поверхностное натяжение чрезвычайно велико. Последнее в особенности актуально для жидких металлов, например, для ртути. Однако на практике тривиальные решения в виде сферы не представляют особого интереса.

Для поверхности вращения имеем

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\sin\varphi}{x},$$

где  $\varphi$  – угол наклона касательной к меридиональному сечению поверхности с положительным направлением оси  $x$ ,  $s$  – длина дуги. Поэтому уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin\varphi}{x} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)}, \quad (4)$$

в котором его можно называть аналогом уравнения Башфорта–Адамса [13]. Дополнив (4) соотношениями, справедливыми для каждой гладкой кривой

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \\ \frac{dz}{ds} = \sin \varphi, \end{cases}$$

сформулируем задачу Коши для определения равновесного профиля лежащей капли

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \\ \frac{dz}{ds} = \sin \varphi, \\ \frac{dv}{ds} = \pi x^2 \sin \varphi, \\ \frac{d\varphi}{ds} = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} - \frac{\sin \varphi}{x}, \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} x(s=0) = 0, \quad z(s=0) = 0, \\ v(s=0) = 0, \quad \varphi(s=0) = 0. \end{cases} \quad (6)$$

В систему (5) включено уравнение для объема  $v$  жидкости, заключенного между апексом и произвольным уровнем  $z$ . От параметризации профиля по длине дуги можно перейти к параметризации по углу наклона касательной  $\varphi$ . Для этого достаточно разделить каждое уравнение в (5), кроме последнего, на  $d\varphi / ds$ :

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\varphi} = \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \\ \frac{dz}{d\varphi} = \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x \sin \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \\ \frac{dv}{d\varphi} = \frac{\pi [1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^3 \sin \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \end{cases} \quad (7)$$

$$x(\varphi=0) = 0, \quad z(\varphi=0) = 0, \quad v(\varphi=0) = 0. \quad (8)$$

На рис. 2 представлен профиль капли, построенный на основе численного решения задачи (7)–(8) при следующем наборе параметров:  $\lambda = 1$ ,  $\delta = 0.1$ ,  $\beta = 5$  и  $\theta = 135^\circ$ , а на рис. 3 представлена соответствующая 3D-модель с различных ракурсов. В качестве метода нахождения приближенного решения использовался метод Рунге–Кутты 4-го порядка точности.

Для задачи (5)–(6) процесс численного интегрирования должен продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто пороговое значение либо для функции  $\varphi(s)$ , либо для  $v(s)$ .

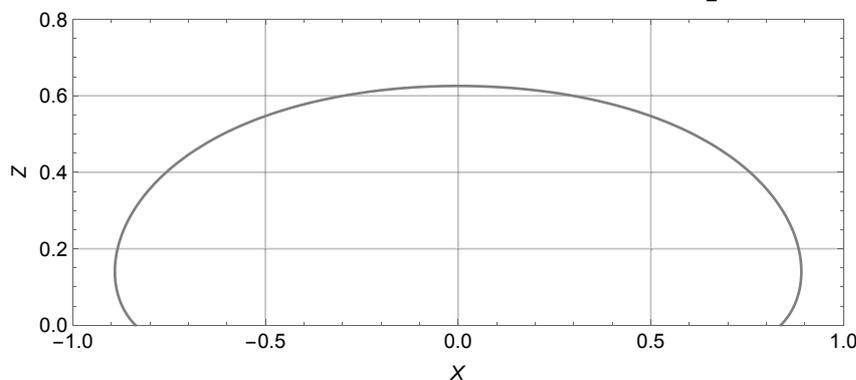
### СВЯЗЬ ОБЪЕМА С КООРДИНАТАМИ ТОЧКИ

Рассмотрим подробно уравнение для объема в системе (7). Проинтегрируем его по переменной  $\varphi$  в пределах от 0 до некоторого  $\varphi \in (0, \pi]$ :

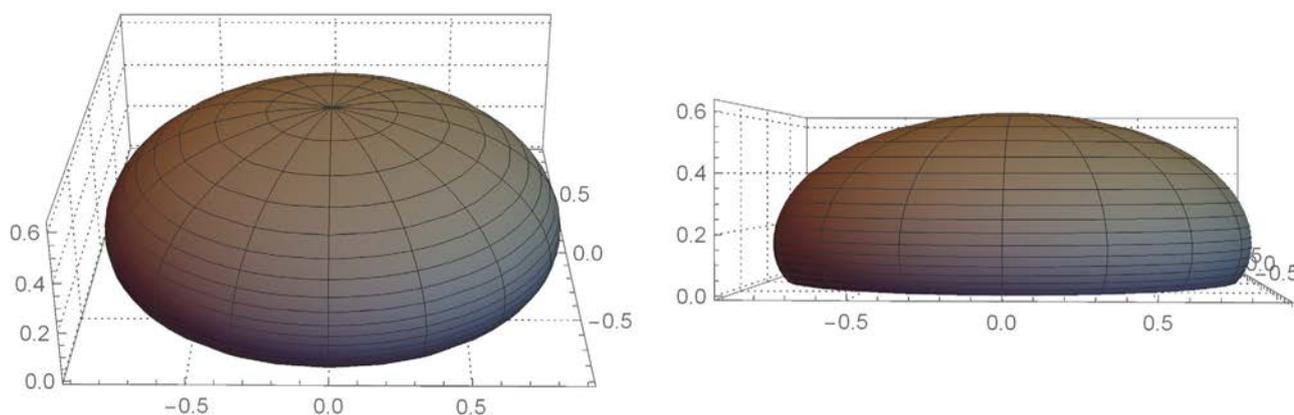
$$\begin{aligned} v &= \pi \int_0^\varphi x^2 \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x \sin t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt = \\ &= \pi \int_0^\varphi x^2 dz = \pi \left( x^2 z - 2 \int_0^\varphi x z \frac{dx}{d\varphi}(t) dt \right) = \\ &= \pi \left( x^2 z - 2 \int_0^\varphi \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^2 z \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt \right). \end{aligned}$$

Преобразуем в последней скобке подынтегральную функцию. Для этого заметим, что

$$\begin{aligned} \frac{[1 - \delta(\lambda + \beta z)] x^2 z \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi} &= \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\varphi} \left( x \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right) - \\ &= \frac{\delta}{\beta} \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}, \end{aligned}$$



**Рис. 2.** Профиль лежащей капли при  $\lambda = 1$ ,  $\delta = 0.1$ ,  $\beta = 5$ ,  $\theta = 135^\circ$   
**[Fig. 2.** Sessile drop profile for  $\lambda = 1$ ,  $\delta = 0.1$ ,  $\beta = 5$ ,  $\theta = 135^\circ$ ]



**Рис. 3.** Трехмерная модель лежащей капли при  $\lambda = 1, \delta = 0.1, \beta = 5, \theta = 135^\circ$   
**[Fig. 3.** 3D model of the sessile drop for  $\lambda = 1, \delta = 0.1, \beta = 5, \theta = 135^\circ$ ]

с учетом чего (9) переписывается в виде следующего тождества

$$v = \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left( \sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right) + \frac{2\pi\delta}{\beta} \int_0^\varphi \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt. \quad (10)$$

При  $\delta = 0$  соотношение (10) принимает очень простую форму

$$v = \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left( \sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right).$$

Однако при  $\delta \neq 0$  интеграл, содержащийся в (10), уже не удается выразить в явном виде через элементарные функции. Тем не менее, (10) может оказаться полезной при получении различных аппроксимационных формул и оценок. Например, при достаточно малых  $\varphi$  по формуле трапеции

$$\int_0^\varphi \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos t}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin t} dt = \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi} \frac{\varphi}{2} + O(\varphi^2).$$

Следовательно

$$v \approx \pi x^2 z - \frac{2\pi x}{\beta} \left( \sin \varphi - \frac{\lambda x}{2} \right) + \frac{\pi\delta\varphi}{\beta} \frac{x^2 (\lambda + \beta z)^2 \cos \varphi}{x(\lambda + \beta z) - [1 - \delta(\lambda + \beta z)] \sin \varphi}. \quad (11)$$

Как показывают численные расчеты, в окрестности апекса капли формула (11) дает удовлетворительные результаты, и относительная погрешность составляет порядка нескольких процентов.

### ОЦЕНКИ И АСИМПТОТИКА ДЛЯ РАВНОВЕСНОГО ОБЪЕМА

Несмотря на то, что значение объема  $v$  не удается явно выразить через координаты точки и угол наклона касательной, как это имеет место при  $\delta = 0$ , его можно оценить сверху и снизу. Для этого рассмотрим аналог уравнения Башфорга–Адамса (4), обе части которого умножим на  $x dx / d\varphi$ . При этом левая часть преобразуется следующим образом

$$x \frac{dx}{d\varphi} \left( \frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin \varphi}{x} \right) = x \frac{dx}{ds} + \frac{dx}{d\varphi} \sin \varphi = x \cos \varphi + \frac{dx}{d\varphi} \sin \varphi = \frac{d}{d\varphi} (x \sin \varphi).$$

Получим

$$\frac{d}{d\varphi} (x \sin \varphi) = \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} x \frac{dx}{d\varphi}. \quad (12)$$

Проинтегрируем (12) по переменной  $\varphi$  в пределах от 0 до некоторого  $\varphi \in (0, \pi/2]$ :

$$x \sin \varphi = \int_0^\varphi \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} \frac{dx}{d\varphi} (t) x dt. \quad (13)$$

Далее, оценим (13), учитывая, что подинтегральная функция везде неотрицательна и вдоль профиля капли  $z(\varphi)$  монотонно возрастает. С одной стороны

$$\frac{1}{1 - \delta\lambda} \int_0^\varphi (\lambda + \beta z) x \frac{dx}{d\varphi} (t) dt \leq x \sin \varphi = \int_0^\varphi \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} \frac{dx}{d\varphi} (t) x dt, \quad (14a)$$

а с другой

$$x \sin \varphi = \int_0^{\varphi} \frac{\lambda + \beta z}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} \frac{dx}{d\varphi}(t) x dt \leq \leq \frac{1}{1 - \delta(\lambda + \beta z)} \int_0^{\varphi} (\lambda + \beta z) x \frac{dx}{d\varphi}(t) dt. \quad (14b)$$

Неравенства (14) нестрогие и знак равенства в них достигается только в том случае, если  $\delta = 0$ . Из (14a) следует

$$\int_0^{\varphi} xz \frac{dx}{d\varphi}(t) dt \leq \frac{1}{\beta} \left( x(1 - \delta\lambda) \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right), \quad (15a)$$

а из (14b)

$$\frac{1}{\beta} \left( x(1 - \delta(\lambda + \beta z)) \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right) \leq \int_0^{\varphi} xz \frac{dx}{d\varphi}(t) dt. \quad (15b)$$

Так как капля по предположению представляет собой тело вращения, то

$$v = \pi \int_0^{\varphi} x^2 dz = \pi \left( x^2 z - 2 \int_0^{\varphi} xz \frac{dx}{d\varphi}(t) dt \right). \quad (16)$$

Поэтому, оценивая с помощью (15) интеграл в скобке (16), окончательно приходим к двойному неравенству

$$v^- = \pi x^2 z - \frac{2\pi}{\beta} \left( x(1 - \delta\lambda) \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right) \leq v, \quad (17a)$$

$$v \leq \pi x^2 z - \frac{2\pi}{\beta} \left( x(1 - \delta(\lambda + \beta z)) \sin \varphi - \frac{\lambda x^2}{2} \right) = v^+. \quad (17b)$$

Таким образом, значение объема любой капли при  $\delta \neq 0$  и  $\varphi \in (0, \pi/2]$  всегда заключено между числами  $v^-$  и  $v^+$ . Исходя из этого, с абсолютной погрешностью не превосходящей  $\epsilon$

$$\epsilon = v^+ - v^- = 2\pi x z \delta \sin \varphi,$$

за  $v$  можно принять любое число из отрезка  $[v^-, v^+]$ . Видно, что погрешность зависит от степени близости точки к аперксу капли, а также от малости  $\delta$  и  $\varphi$ .

Проанализируем теперь характер изменения линейных размеров капли при постепенном увеличении ее объема. Увеличение объема сопровождается увеличением площади области контакта жидкости с твердой подложкой и увеличением центральной высоты  $z_{\max} = z(x=0)$ . Однако рост  $z_{\max}$  при росте  $v$  не может продолжаться бесконечно. Установлено [15, 16], что для каждой фиксированной трехфазной системы «капля – пар – твердая подложка» существует некоторое критическое значение объема жидкости  $v^*$ , после достижения которого увеличение центральной высоты капли должно прекратиться. При значениях  $v > v^*$  центральная высота  $z_{\max}$  остается постоянной. Дальнейшее увеличение объема, как показывают опыты, приводит к тому, что растет площадь области контакта жидкости с подложкой и усиливается «горизонтальность» верхушки капли. В результате капля приобретает форму цилиндра, радиус основания которого намного превосходит высоту.

Описанное выше можно смоделировать на вычислительном эксперименте. Для этого достаточно заметить, что изменениям объема капли соответствуют изменения значений лишь одного параметра  $\lambda$  в системе уравнений (7). Параметры  $\delta$  и  $\beta$ , отвечающие за физические свойства трехфазной системы, должны оставаться неизменными. На рис. 3 построены профили капель различных объемов: сплошная линия соответствует  $\lambda = 0.5$ , точечная –  $\lambda = 0.25$ , пунктирная –  $\lambda = 0.1$ . Во всех случаях  $\theta = \pi/2$ .

Видно, что меньшим значениям  $\lambda$  соответствуют большие значения объема. Исходя из уравнения Лапласа (3), можно установить смысл параметра  $\lambda$ . В начале координат оно принимает вид

$$\frac{2}{R_0} = \frac{\lambda}{1 - \delta\lambda}, \quad (18)$$

где  $R_0$  – радиус кривизны профиля капли в аперксе. Таким образом, заключаем, что при фиксированном

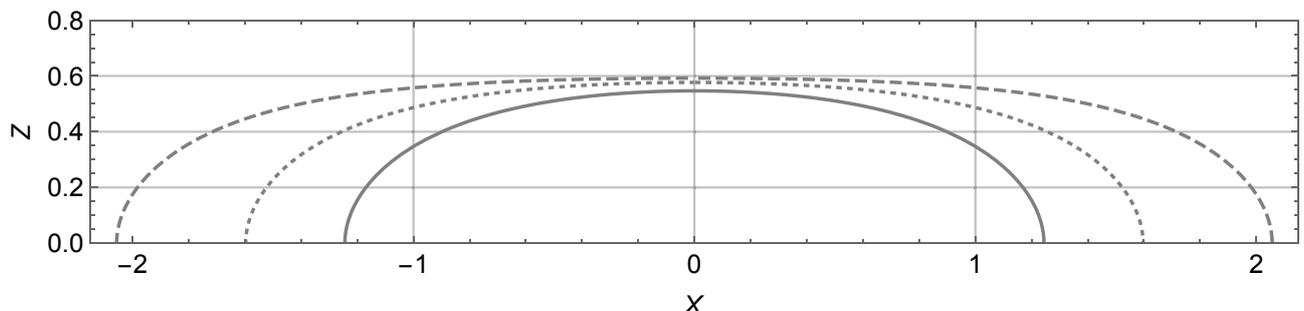


Рис. 4. Изменение формы лежащей капли при изменении объема [Fig. 4. Effect of volume on the sessile drop profile]

$\delta$  параметр  $\lambda$  отвечает за кривизну верхушки капли. Так как правая часть (18) является возрастающей функцией от  $\lambda$ , то уменьшение  $\lambda$  одновременно с увеличением объема приводит к уменьшению искривленности профиля капли в окрестности апекса, и капля становится все больше похожей на диск.

Из всего сказанного следует, что при малых  $\lambda$  должно иметь место следующее асимптотическое равенство, вытекающее из «цилиндричности» капли

$$v \approx \pi x^2 z. \quad (19)$$

Действительно, разделим обе части неравенств (17) на  $\pi x^2 z$

$$1 - \frac{2}{\beta z} \left( (1 - \delta \lambda) \frac{\sin \varphi}{x} - \frac{\lambda}{2} \right) \leq \frac{v}{\pi x^2 z}, \quad (20a)$$

$$\frac{v}{\pi x^2 z} \leq 1 - \frac{2}{\beta z} \left( (1 - \delta(\lambda + \beta z)) \frac{\sin \varphi}{x} - \frac{\lambda}{2} \right). \quad (20b)$$

Азимутальная кривизна  $k_m$  поверхности капли, фигурирующее в (20)

$$k_m = \frac{\sin \varphi}{x}$$

при движении вдоль профиля капля монотонно возрастает [17] и достигает свое максимальное значение в точке  $\varphi = \pi / 2$ :

$$k_m \leq \frac{1}{x_r}, \quad \varphi \in (0, \pi / 2],$$

где  $x_r$  – радиус капли. Для широких капель  $x_r$  достигает больших значений, следовательно

$$k_m(\varphi) \leq k_m \left( \frac{\pi}{2} \right) \ll 1, \quad \varphi \in (0, \pi / 2].$$

Получается, что при уменьшении  $\lambda$  выражения, стоящие в скобках (20) становятся пренебрежимо малыми. А учитывая, что значения  $z$  ограничены, приходим к требуемому асимптотическому соотношению (19):

$$\frac{v}{\pi x^2 z} \rightarrow 1 \text{ при } \lambda \rightarrow 0.$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена малая капля жидкости, которая лежит на горизонтальной гладкой поверхности в поле силы тяжести и пребывает в термодинамическом равновесии с собственным паром. С учетом размерной зависимости поверхностного натяжения получено уравнение, которое выступает в роли основного условия механического равновесия поверхности капли. Данное уравнение явля-

ется аналогом уравнения Башфорта–Адамса, хорошо известного из математической теории равновесных капиллярных поверхностей. Исходя из аналога уравнения Башфорта–Адамса, получены системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, описывающие профиль капли. В первом случае в качестве переменной параметризации выступает длина дуги, а во втором – угол наклона касательной. Задача Коши для полученных систем дифференциальных уравнений имеет аналитическое решение только в тривиальном случае, когда параметр, связанный с напряженностью гравитационного поля, равен нулю. Это решение представляет собой сегмент сферы. В остальных случаях выписать точное решение в явной форме не представляется возможным, в связи с чем возникает необходимость в использовании вычислительных методов и комплексов программ. Установлено, что в качестве эффективного численного метода нахождения приближенного решения сформулированных задач может быть использован метод Рунге–Кутты четвертого порядка точности. Найдено интегральное соотношение между координатами произвольной точки на поверхности капли и объемом заключенной жидкости. В общем случае данное соотношение не выражается в явном виде через элементарные функции. Поэтому для него получены аппроксимационная формула и асимптотическое равенство, а также оценки с избытком и недостатком (с указанием точности). На вычислительном эксперименте смоделировано изменение линейных размеров капли с увеличением объема жидкости. Все указанные уравнения и формулы переходят в ранее известные, если параметр, отвечающий за размерный эффект поверхностного натяжения, приравнять к нулю. Полученные в работе результаты могут найти применение при разработке и совершенствовании методик по определению поверхностного натяжения и при изучении капиллярных явлений второго рода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матюхин С. И., Фроленков К. Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2013, т. 15, № 3, с. 292–304.
2. Del Río O. I., Neumann A. W. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 196, № 2, pp. 136–147. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5214>
3. Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, vol. 93, № 1, pp. 169–183. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90396-X)
4. Aurélien F. S., et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 364,

- № 1–3, pp. 72–81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.040>
5. Faour G., et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, vol. 181, № 1, pp. 385–392. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0395>
6. Русанов А. И., Прохоров В. А. *Межфазная тензиометрия*, СПб.: Химия, 1994, 400 с.
7. Tolman R. C. // *The Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, № 3, pp. 333–337. DOI: 10.1063/1.1747247
8. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. // *ЖТФ*, 2011, т. 81, № 1, с. 148–152.
9. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. // *Физико-химия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 1, с. 3–7.
10. Kalová J., Mareš R. // *International Journal of Thermophysics*, 2015, vol. 36, № 10–11, pp. 2862–2868. DOI: <https://doi.org/10.1007/s1076>
11. Burian S. // *Physical review E*, 2017, vol. 95, № 6, p. 062801. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.062801>
12. Wente H. C. // *Pacific J. Math.*, 1980, vol. 88, № 2, pp. 387–397.
13. Сокуров А. А., Рехвиашвили С. Ш. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 173–178.
14. Bashforth F., Adams J. C., *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*. University Press, Cambridge, 1883, 158 p.
15. Канчукоев В. З. // *ЖТФ*, 2004, т. 3, № 2, с. 12–16.
16. Марков И. И. и др. // *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета*, 2009, т. 19, № 2, с. 51–58.
17. Finn R. *Equilibrium Capillary Surfaces*. New York, Springer, 1986, 284 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8584-4>

## EQUILIBRIUM VOLUME OF A SMALL SESSILE DROP

© 2018 A. A. Sokurov

*Institute of Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar Scientific Centre of RAS, 89 A Shortanova str., 360000 Nalchik, Russia*  
*e-mail: asokuroff@gmail.com*

Received 11.07.2018

**Abstract.** In the current paper we consider a small liquid drop resting on a horizontal smooth surface with the effect of gravity when it is in thermodynamic equilibrium with its own vapor. An equation that expresses the main condition for the mechanical equilibrium of the droplet surface is obtained taking into account the size dependence of the surface tension. This equation is an analog of the Bashforth – Adams equation that is well known from the mathematical theory of equilibrium capillary surfaces. Based on the analog of the Bashforth – Adams equation systems of nonlinear first-order differential equations describing the drop profile are obtained. The Cauchy problem for the resulting systems of differential equations has an analytical solution only in the trivial case when the parameter associated with the gravitational field strength equals zero. In other cases it is not possible to find an exact solution which makes it necessary to use numerical methods and software complexes. It is established that the Runge – Kutta fourth order method may be used as an effective numerical method for finding the approximate solution of the formulated problems. An integral relation between the coordinates of an arbitrary point on the droplet surface and the volume of the enclosed liquid is found. In the general case this relation is not expressed in terms of elementary functions. For this reason an approximation formula, an asymptotic equality and estimates (indications of the accuracy are given) are obtained for it. The computational experiment on the effect of the volume of a liquid on the droplet shape is presented. All equations and formulas go over to the earlier known if the parameter responsible for the size effect equals zero. The results obtained in the work may find application in the development of methods for the determination of surface tension and in studying the second kind capillary phenomena.

**Keywords:** sessile drop, surface tension, capillary pressure, Laplace equation, contact angle, capillary constant, equilibrium capillary surface, size dependence, Tolman length, mean curvature, radius of curvature, nano-droplet.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/583>

## REFERENCES

1. Matyukhin S. I., Frolenkov K. Yu. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 292–304. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_3\\_2013\\_012.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_012.pdf) (in Russ.)
2. Del Río O. I., Neumann A. W. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 196, no. 2, pp. 136–147. DOI: 10.1006/jcis.1997.5214
3. Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, vol. 93, no. 1, pp. 169–183. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90396-X
4. Aurélien F. S., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 364, no. 1–3, pp. 72–81. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040
5. Faour G., et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, vol. 181, no. 2, pp. 385–392. DOI: 10.1006/jcis.1996.0395
6. Rusanov A. I., Prokhorov V. A. *Mezhfaznaya tenziometriya* [Interfacial Tensiometry]. Saint Petersburg, Khimiya Publ., 1994, 400 p. (in Russ.)
7. Tolman R. C. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, no. 3, pp. 333–337. DOI: 10.1063/1.1747247
8. Rekhviashvili S. Sh., Kishtikova E. V. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics], 2011, vol. 81, no. 1, pp. 148–152. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10213> (in Russ.)
9. Rekhviashvili S. Sh., Kishtikova E. V. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashhita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2014, vol. 50, no. 1, pp. 3–7. DOI: 10.7868/S0044185614010112 (in Russ.)
10. Kalová J., Mareš R. *International Journal of Thermophysics*, 2015, vol. 36, no. 10–11, pp. 2862–2868. DOI: <https://doi.org/10.1007/s1076>
11. Burian S. *Physical review E*, 2017, vol. 95, no. 6, p. 062801. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.062801
12. Wente H. C. *Pacific J. Math.*, 1980, vol. 88, no. 2, pp. 387–397.
13. Sokurov A. A., Rekhviashvili S. Sh. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 173–178. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_2\\_2013\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_014.pdf) (in Russ.)
14. Bashforth F., Adams J. C. *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*, University Press, Cambridge, 1883, 158 p.
15. Kanchukov V. Z. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics Letters], 2004, vol. 3, no. 2, pp. 12–16. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/11286> (in Russ.)
16. Markov I. I., et al. *Vestnik Severo-Kavkazskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Journal Newsletter of North-Caucasus State Technical University], 2009, vol. 19, no. 2, pp. 51–58. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12833518> (in Russ.)
17. Finn R. *Equilibrium Capillary Surfaces*. New York, Springer, 1986, 284 p. DOI: 10.1007/978-1-4613-8584-4

---

Сокуров Аслан Артурович – м. н. с., Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН: тел.: +7(965) 4958002, e-mail: [asokuroff@gmail.com](mailto:asokuroff@gmail.com)

*Aslan A. Sokurov* – Junior Researcher, Institute of Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar Scientific Centre of RAS; tel.: +7(965) 4958002, e-mail: [asokuroff@gmail.com](mailto:asokuroff@gmail.com)

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГАХ

© 2018 В. Е. Терновая<sup>1</sup>, С. А. Ивков<sup>1</sup>, А. Б. Мазалов<sup>2</sup>, С. В. Рябцев<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

<sup>2</sup>АО «Центр технологической компетенции аддитивных технологий»,  
ул. Солдатское поле, 285/5, 394056 Воронеж, Россия  
e-mail: mab@yselmash.ru

Поступила в редакцию 26.07.2018

**Аннотация.** В работе исследованы фазовый состав и его изменения при температурных отжигах порошкового сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и зубной коронки, полученной из того же порошка с помощью 3D-печати методом селективного лазерного плавления.

Рентгенодифракционные исследования исходного порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и неотожженной коронки показали, что лазерная печать полностью переводит двухфазный порошок (90 % ГЦК + 10 % ГПУ) в однофазный твердый раствор ГЦК на основе высокотемпературной гранецентрированной кубической модификации  $\beta\text{-Co}$  с заметным увеличением межплоскостных расстояний по сравнению с  $\beta\text{-Co}$ .

**Ключевые слова:** селективное лазерное плавление, 3D-печать, порошковый сплав  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ , метод рентгеновской дифракции, высокотемпературный отжиг.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/584>

### ВВЕДЕНИЕ

Часто встречающееся в наши дни словосочетание “аддитивное производство” является сложным процессом создания цельных трёхмерных объектов любой геометрической формы на основе цифровой модели. Аддитивные технологии охватывают все новые сферы деятельности человека. Дизайнеры, архитекторы, кондитеры, археологи, астрономы, палеонтологи, преподаватели и представители многих других профессий используют 3D-принтеры для реализации совершенно неожиданных идей и проектов. [1]. При трёхмерной печати металлических изделий широкое применение находит метод селективного лазерного плавления (СЛП).

СЛП состоит в поочередном нанесении порошкового слоя материала и проплавлении его лазерным лучом [2]. В отличие от классического формообразования, где от заготовки «отсекается» все лишнее и за счет этого получается деталь, при аддитивном производстве деталь создается послойным добавлением и наложением материала. СЛП

является технологией прямого изготовления трехмерных объектов с определенными механическими свойствами из трехмерных порошков, при котором происходит последовательное послойное расплавление порошка лазерным излучением. Технология позволяет создавать уникальные изделия на основе трехмерных моделей за один технологический цикл и является полной противоположностью традиционных методов механического производства, таких как резка и фрезеровка [3–5].

Использование метода СЛП может сократить время изготовления и себестоимость деталей сложного профиля при единичном и мелкосерийном производстве за счет отсутствия стадии создания специального инструмента и сокращения количества технологических этапов, а универсальность лазерной обработки дает возможность синтезировать новые материалы и покрытия [6–9]. Изделия, изготовленные с помощью метода СЛП, являются перспективными в использовании, поскольку дают возможность управлять физико-химическими свойствами создаваемого изделия и получать

изделия сложного профиля без применения дорогостоящих станков. [10].

Технология СЛП подразумевает большую номенклатуру порошковых материалов от керамики до стали и различных сплавов. В настоящее время перспективными являются сплавы на основе кобальта. Они являются жаропрочными, износостойкими и коррозионностойкими. Интерес к изучению сплавов на основе кобальта не ослабевает и по сей день, и объясняется более высокой температурой плавления, чем у сплавов на основе никеля и железа, а также стойкостью против горячей коррозии в загрязненных газовых средах газотурбинных двигателей вследствие более высокого содержания хрома [11]. Кобальтовые сплавы часто используются в качестве жаропрочных и коррозионностойких сплавов, работающих в агрессивных средах и при высоких температурах. Изделия, полученные методом СЛП из порошка на основе кобальта, находят высокое применение в машиностроении из-за возможности управления физико-химическими свойствами изделия и возможности получения сложнопрофильных деталей без применения дорогостоящих станков и оснастки [10].

Кроме того, сплавы на основе кобальта широко используются в ортопедических и стоматологических имплантах. Эти сплавы представляют собой аллотропный металл, в котором обычно присутствуют две кристаллические структуры ГПУ (гексагональная плотноупакованная) и ГЦК (гранцентрированная кубическая).

Целью работы является исследование фазового состава и его изменений при температурных отжигах порошкового сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и зубной коронки, полученной из того же порошка с помощью 3D-печати методом СЛП.

### ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве исходного материала был выбран порошок для 3D печати  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ , изготовленный компанией Полема [12].

В табл.1 приведены технические требования компании Полема к порошку  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ , изготавливаемому методом распыления расплава газом. Средний размер частиц порошка основной фракции составляет около 20 мкм, в том числе содержание частиц сферической формы – не менее 75 %.

Далее, с помощью метода СЛП на 3D-принтере АО «Центр технологической Компетенции аддитивных технологий» из порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  создавалось готовое изделие (коронка). Процесс 3D-печати начинается с разделения цифровой 3D-модели изделия на слои толщиной от 20 до 100 мкм с целью создания 2D-изображения каждого слоя изделия. Отраслевым стандартным форматом является STL-файл. Этот файл поступает в специальное машинное программное обеспечение, где происходит анализ информации и ее соизмерение с техническими возможностями машины. На основе полученных данных запускается процесс 3D-печати, состоящий из множества циклов построения отдельных слоев изделия. Цикл построения слоя состоит из типовых операций: нанесение слоя порошка заданной толщины (20–100 мкм) на плиту построения, закрепленную на подогреваемой платформе; сканирование лучом лазера сечения слоя изделия; опускание платформы вглубь колодца построения на величину, соответствующую толщине слоя построения.

Процесс построения изделий происходит в камере СЛП-системы, заполненной инертным газом азотом при его ламинарном течении. Основной расход инертного газа происходит в начале работы при продувке камеры построения, когда из нее полностью удаляется воздух (допустимое содержание кислорода менее 0.15 %). После построения изделие вместе с плитой извлекается из камеры СЛП-системы, проводится термообработка для снятия внутренних напряжений, после чего изделие отделяется от плиты механическим способом. От построенного изделия удаляются поддерживающие структуры, производится финишная постобработка.

**Таблица 1.** Технические требования к химическому составу порошка  
[Table 1. Technical requirements for the chemical composition of the powder]

Co (at.%)	Cr (at.%)	Mo (at.%)	Si (at.%)	Mn (at.%)	Fe (at.%)	C (at.%)	Ni (at.%)
				Не более [No more than]			
70 Основа [the basis]	26.0–30.0	5.0-7.0	1.0	1.0	0.75	0.16	0.10

Полученные образцы (порошок  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и готовое изделие – коронка) отжигались в высокотемпературной трубчатой печи. Первый отжиг был проведен в течение 11 часов на воздухе при температуре 500 °С. Второй отжиг был проведен при температуре 800 °С в атмосфере аргона в течение 8 часов.

Исследование структурных свойств образцов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 4-07 на кобальтовом излучении. Затем было проведено сравнение дифракционных картин порошка и изготовленной из того же порошка неотожженной коронки, и порошка и коронки после отжигов при 500 и 800 °С.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала были получены дифрактограммы порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и готового изделия (коронки), полученной из того же порошка методом селективного лазерного плавления (СЛП), которые приведены на рис. 1.

Сравнивая полученные дифрактограммы от двух образцов на рис. 1, мы видим, что дифрактограмма порошка содержит большее число дифракционных линий по сравнению с дифрактограммой коронки, и, следовательно, эти образцы имеют раз-

ный фазовый состав. Поскольку в порошке сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  кобальт является основной составляющей, то мы провели сравнение его состава с гексагональной и высокотемпературной кубической модификациями металлического кобальта.

На следующем рис. 2 представлены дифрактограммы исходного неотожженного порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  в сравнении с металлическим гексагональным  $\alpha$ -Co (ГПУ) [13] – (верхняя кривая) и высокотемпературным кубическим  $\beta$ -Co (ГЦК) [14] – (нижняя кривая).

Сравнение дифрактограмм порошка сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  с дифрактограммами металлического кобальта двух модификаций  $\alpha$ -Co (ГПУ) [13] и  $\beta$ -Co (ГЦК) [14] из международной базы данных ICDD, приведенных на рис. 2, показывает, что основной в сплаве является кубическая фаза, в то время как гексагональная фаза составляет около 10 %, о чем свидетельствует относительная интенсивность в сплаве самой интенсивной линии  $\alpha$ -Co (101) с  $d = 1.923 \text{ \AA}$ .

Аналогичное сравнение дифрактограммы коронки, изготовленной из порошка того же сплава с дифрактограммами металлического кобальта двух модификаций, приведенных на рис. 3, показывает, что коронка содержит только кубическую фазу.

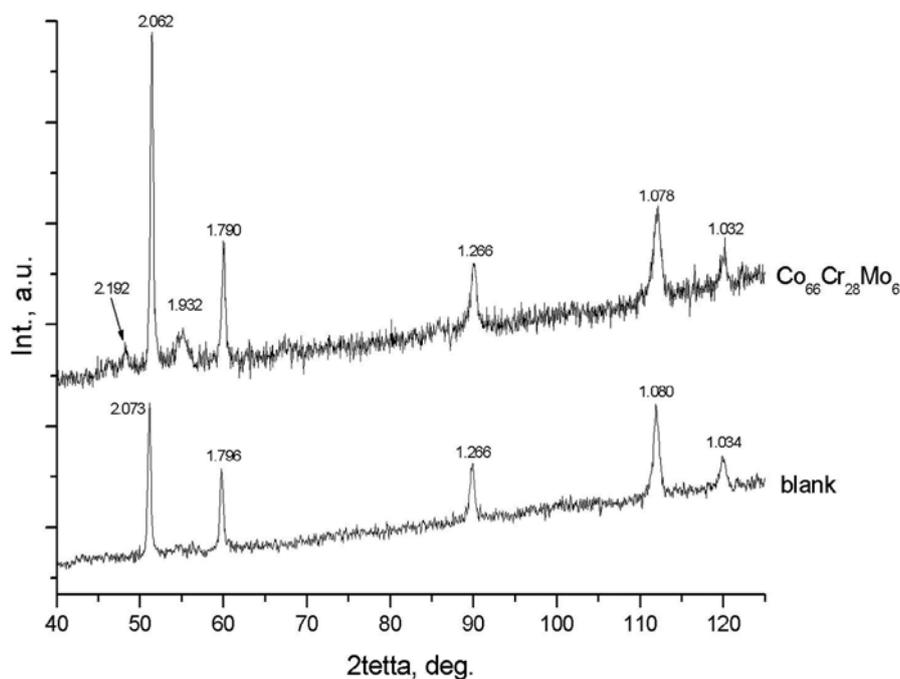
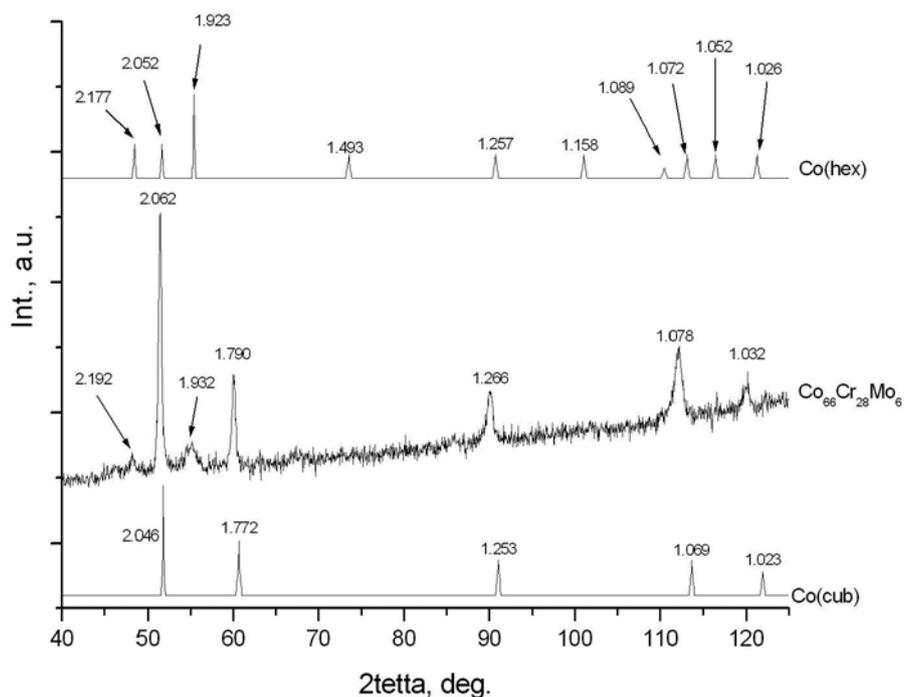
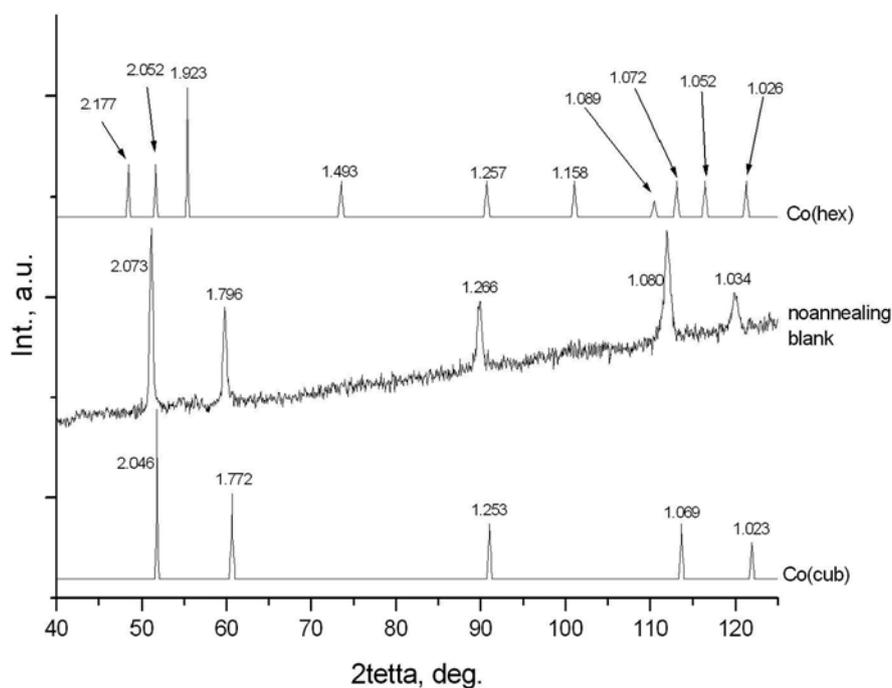


Рис. 1. Дифрактограммы порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и коронки, изготовленной из того же порошка методом селективного лазерного плавления

[Fig. 1. Diffractograms of  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder and a blank made from the same powder by selective laser melting method]



**Рис. 2.** Диффрактограммы образца исходного порошка сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  в сравнении с металлическим гексагональным  $\alpha$ -Co (ГПУ) [13] (верхняя кривая) и кубическим  $\beta$ -Co (ГЦК) [14] (нижняя кривая)  
**[Fig. 2.** Diffractograms of the original powder made of  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  alloy in comparison with metallic hexagonal  $\alpha$ -Co (hex) [13] (upper curve) and cubic  $\beta$ -Co (fcc) [14] (lower curve)]



**Рис. 3.** Диффрактограммы образца коронки, изготовленной из порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ , в сравнении с металлическим гексагональным  $\alpha$ -Co (ГПУ) [13] (верхняя кривая) и кубическим  $\beta$ -Co (ГЦК) [14] (нижняя кривая)  
**[Fig. 3.** Diffractograms of a blank made from  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder, in comparison with metallic hexagonal  $\alpha$ -Co (hex) [13] (upper curve) and cubic  $\beta$ -Co (fcc) [14] (lower curve)]

Этот результат, свидетельствующий о переходе исходного двухфазного порошка в однофазное состояние кубической модификации коронки при лазерном плавлении порошка в процессе изготовления коронки, находится в соответствии с известными данными о фазовом переходе металлического кобальта при 427-430 °С из ГПУ в высокотемпературную ГЦК модификацию [15]. В связи с полученными данными было принято решение о проведении высокотемпературных отжигов порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и коронки. Вначале был проведен отжиг при температуре 500 °С, то есть выше температуры фазового перехода металлического кобальта, а затем второй высокотемпературный отжиг при 800 °С в течение 8 часов в атмосфере аргона.

На рис. 4 и в табл. 2 представлены результаты рентгенодифракционных исследований порошка сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  при отжигах в сравнении с его исходным состоянием и соответствующими данными для металлического кобальта двух модификаций.

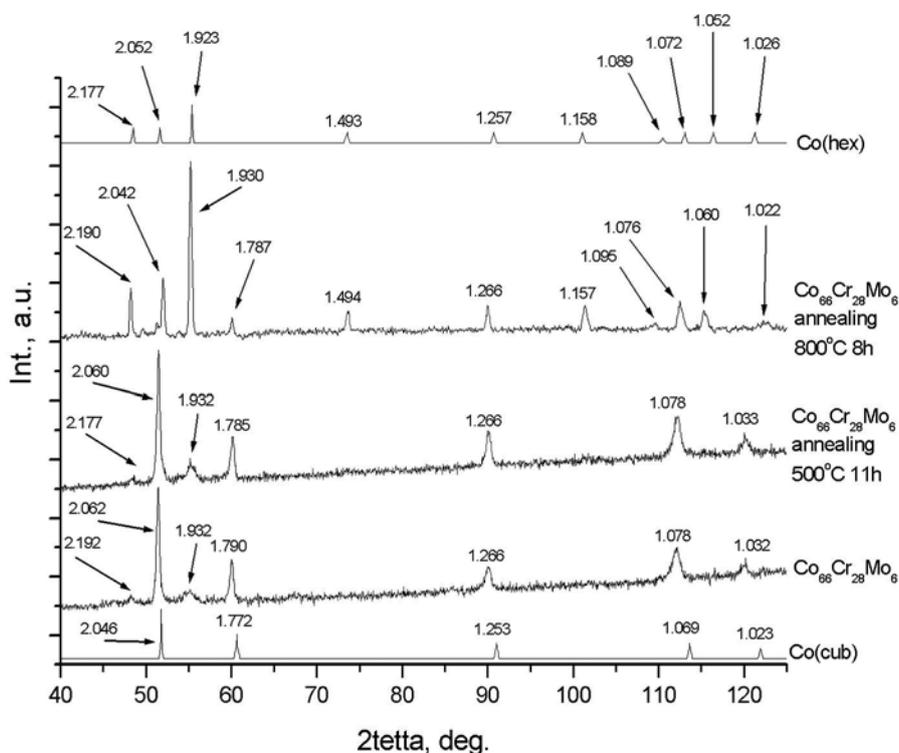
Полученные результаты показывают, что последовательные отжиги приводят сначала к увеличению доли ГПУ фазы по сравнению с исходным по-

рошком  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ , а затем к фактически полному переходу к гексагональной фазе при отжиге 800 °С. Увеличение межплоскостных расстояний  $d$  в исходном порошке сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  (см. табл. 2) по сравнению со значениями  $d$  в металлическом  $\beta$ -Co и  $\alpha$ -Co свидетельствуют о существовании в порошке твердого раствора на основе кобальта.

Одновременно с высокотемпературными отжигами порошка сплава  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  осуществлялись отжиги коронки. Результаты исследований, приведенных на рис. 5 и в табл. 3 показывают, что после отжига при температуре 500 °С в течение 11 часов на дифрактограмме коронки появляются следы ГПУ фазы, которая становится единственной при последующем высокотемпературном отжиге при 800 °С в атмосфере аргона в течение 8 часов (рис. 5). Этот результат является следствием предварительного воздействия лазерного отжига на порошок в процессе 3D-печати.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты рентгенодифракционных исследований исходного порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и неотожженной коронки показали,



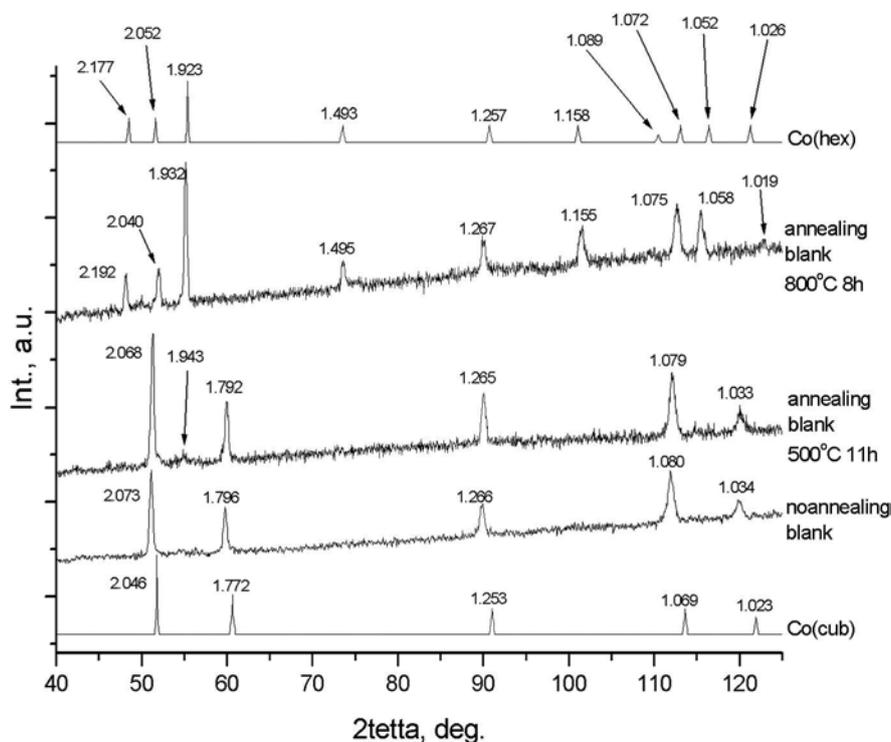
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов исходного порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и отожженных при 500 и 800 °С в сравнении с металлическим гексагональным  $\alpha$ -Co (ГПУ) [13] (верхняя кривая) и кубическим  $\beta$ -Co (ГЦК) [14] (нижняя кривая)

[Fig. 4. Diffraction patterns of the original  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder annealed at 500 and 800 °С in comparison with metallic hexagonal  $\alpha$ -Co (hcp) [13] (upper curve) and cubic  $\beta$ -Co (fcc) [14] (lower curve)]

**Таблица 2.** Данные рентгеновской дифракции исходного порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  и отожженного при температурах 500 и 800 °С

[Table 2. X-ray diffraction data of the original  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder and data of annealed powder at 500 and 800 °C]

Co(Cub) [14]		Исходный [Initial]		Отжиг 500 °С [Annealed at 500 °C]		Отжиг 800°С [Annealed at 800 °C]		Co(Hex) [13]	
$d, \text{Å}$	$I, \%$ (hkl)	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$ (hkl)
		2.192	9	2.177	8	2.190	28	2.177	27 (100)
2.046	100 (111)	2.062	100	2.060	100	2.042	34	2.052	28 (002)
		1.932	11	1.932	18	1.930	100	1.923	100 (101)
1.772	42 (200)	1.790	35	1.785	33	1.787	11		
						1.494	14	1.493	11 (102)
1.253	17 (220)	1.266	19	1.266	28	1.266	17	1.257	10 (110)
						1.157	16	1.158	10 (103)
						1.095	5	1.089	1 (200)
1.069	16 (311)	1.078	28	1.078	33	1.076	18	1.072	9 (112)
						1.060	12	1.052	6 (201)
1.023	4 (222)	1.032	16	1.033	18	1.022	6	1.026	1 (004)



**Рис. 5.** Дифрактограммы неотожженной коронки, полученной из порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  (нижняя кривая) и отожженной при 500 и 800 °С в сравнении с металлическим Co ГПУ (верхняя кривая)

[Fig. 5. Diffractograms of the non-annealed blank obtained from  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder (lower curve) and annealed at 500 and 800 °C in comparison with the metal Co-hex (upper curve)]

**Таблица 3.** Данные рентгеновской дифракции для коронки, полученной из порошка  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  методом СЛП, и после отжига при 500 и 800 °С

[Table 3. X-ray diffraction data for a blank obtained from  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder by the selective laser melting method, and after annealing at 500 and 800 °C]

Co(Cub) [14]		Исходный [Initial]		Отжиг 500 °С [Annealed at 500 °C]		Отжиг 800 °С [Annealed at 500 °C]		Co(Hex) [13]	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , % [hkl]	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , % [hkl]
						2.192	28	2.177	27 [100]
2.046	100 [111]	2.073	100	2.068	100	2.040	30	2.052	28 [002]
				1.943	15	1.932	100	1.923	100 [101]
1.772	42 [200]	1.796	52	1.792	48				
						1.495	23	1.493	11 [102]
1.253	17 [220]	1.266	37	1.265	43	1.267	31	1.257	10 [110]
						1.155	31	1.158	10 [103]
								1.089	1 [200]
1.069	16 [311]	1.080	62	1.079	50	1.075	40	1.072	9 [112]
						1.058	35	1.052	6 [201]
1.023	4 [222]	1.034	24	1.033	24	1.019	10	1.026	1 [004]

что лазерная печать полностью переводит двухфазный порошок (90 % ГЦК +10 % ГПУ) в однофазный твердый раствор ГЦК на основе высокотемпературной гранецентрированной кубической модификации  $\beta$ -Co с заметным увеличением межплоскостных расстояний по сравнению с  $\beta$ -Co.

После отжига при температуре 500 °С в течение 11 часов на дифрактограмме коронки появляются следы ГПУ фазы, которая становится единственной при последующем высокотемпературном отжиге при 800 °С в атмосфере аргона в течение 8 часов. Одновременные отжики исходного порошка привели к подобным результатам.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проекты № 3.6263.2017/ВУ и № 16.8158.2017/8.9.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зленко М. А., Нагайцев М. В., Довбыш В. М. *Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров.* М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015, 220 с.

2. Тарасова Т. В., Назаров А. П., Шалапка Ю. И. // *Трение и износ*, 2014, т. 35, № 5, с. 546–556.

3. Шишковский И. В. *Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий.* М.: Физматлит., 2009, 424 с.

4. Gibson I., Rosen D. W., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing.* Springer, New York, 2009, pp. 36–119.

5. Григорьев С. Н. *Решение задач технологического перевооружения машиностроения // ИТО: Инструмент – технология – оборудование*, 2008, № 10, с. 14–19.

6. Григорьев С. Н., Тарасова Т. В., Гвоздева Г. О., Новотни С. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, № 5, с. 16–20.

7. Григорьев С. Н., Фоминский В. Ю., Гусаров А. В. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2012, № 1, с. 8–11.

8. Григорьев С. Н., Романов Р. И., Фомицкий В. Ю. // *Трение и износ*, 2012, т. 34, № 4, с. 342–350.
9. Fominskii V. Y., Romanov R. I., Grigoriev S. N., Nevolin V. N. // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2012, т. 57, № 4, с. 516–523.
10. Тарасова Т. В., Назаров А. П. // *Станкоинструмент*, 2015, № 1 (1), с. 52–57.
11. Шаипов Р. Х., Керимов Э. Ю., Слюсаренко Е. М. // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2013, т. 54, № 6, с. 342–345.
12. <http://www.polema.net/>
13. *The International Centre for Diffraction Data*. PDF release 2012.01-071-4652.
14. *The International Centre for Diffraction Data*. PDF release 2012.01-089-4307.
15. *Физическая энциклопедия под ред. А. М. Прохорова*. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 2, с. 389.

## PHASE TRANSFORMATIONS OF $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$ POWDER ALLOY IN SELECTIVE LASER MELTING AND HIGH TEMPERATURE ANNEALING

© 2018 V. E. Ternovaya<sup>1</sup>, S. A. Ivkov<sup>1</sup>, A. B. Mazalov<sup>2</sup>, S. V. Ryabtsev<sup>1</sup>, E. P. Domashevskaya<sup>1</sup>

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

e-mail: [ternovaya@phys.vsu.ru](mailto:ternovaya@phys.vsu.ru)

<sup>2</sup>JSC «Addictive Technologies Center», 394056 Voronezh, Russia

e-mail: [mab@vselmash.ru](mailto:mab@vselmash.ru)

Received 26.07.2018

**Abstract.** The paper investigates the phase composition of a  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder alloy and its changes due to temperature annealing and a dental crown obtained from the same powder created by 3D printing using the selective laser melting (SLM) method. SLM is a technology for the direct production of three-dimensional objects with certain mechanical properties using three-dimensional powders, in which a sequential layer-by-layer melting of the powder by laser radiation takes place. This technology allows you to create unique products based on three-dimensional models in one technological cycle and is the complete opposite to traditional methods of mechanical production, such as cutting and milling.

The dental crown was made from a  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder alloy in a selective laser melting plant in the “Additive Technologies Centre”. Structural studies of the  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  alloy and the finished product (dental crown) were carried out at the Department of Solid State Physics and Nanostructures of Voronezh State University using a DRON 4-07 diffractometer.

X-ray diffraction studies of the original  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder and the non-annealed crown showed that the laser printing completely converts the two-phase powder (90 % fcc + 10 % hex) into a single-phase fcc solid solution based on the high-temperature face-centred cubic modification of the  $\beta$ -Co with a noticeable increase in the interplanar distances in comparison to the  $\beta$ -Co.

After high-temperature annealing at a temperature of 500 °C for 11 hours, the traces of the hexagonal phase appear on the diffractogram of the crown. This is the only phase in the subsequent 8-hour high-temperature annealing at 800 °C in an argon atmosphere. An increase in the interplanar distances  $d$  in the initial powder of the  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  alloy in comparison to the values of the interplanar distances in metallic  $\beta$ -Co and  $\alpha$ -Co indicates the existence of a cobalt-based solid solution in the powder. The results obtained in the course of the study show that successive annealing leads first to an increase in the fraction of the hexagonal phase as compared to the original  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder, and then to the actual complete transition to the hexagonal phase during high-temperature annealing in argon at 800 °C.

**Keywords:** selective laser melting, 3D-printing,  $\text{Co}_{66}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_6$  powder alloy, diffractometry method, high temperature annealing.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/584>

## ACKNOWLEDGMENTS

*The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2017 - -2019. Projects No 3.6263.2017/VU and No 16.8158.2017/8.9.*

## REFERENCES

1. Zlenko M. A., Nagaitsev M. V., *Dovbysh V. M. Additivnye tehnologii v mashinostroyenii. Posobie dlya inzhenerov* [Additive Manufacturing in Mechanical Engineering. Allowance for Engineers.], Moscow, State Research Center of the Russian Federation FSUE "NAMI" Publ., 2015, 220 p. (in Russ.)
2. Tarasova T. V., Nazarov A. P., Shalapko Y. I. *Trenye i iznos* [Journal of Friction and Wear], 2014, vol. 35, no. 5, pp. 365–373. DOI: 10.3103/S1068366614050158
3. Shishkovsky I. V. Laser synthesis of functional-gradient mesostructures and volumetric products. Moscow, Fizmatlit, Publ, 2009, 424 p. (in Russ.)
4. Gibson I., Rosen D. W., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer, New York, 2009, pp. 36–119.
5. Grygoryev S. N. *ITO: Instrument-Technology-Equipment*, 2008, no. 10, pp. 14–19. (in Russ.)
6. Grygoryev S. N., Tarasova T. V., Gvozdeva T. O., Novotny S. *Metallovedeniye I termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment], 2013, no. 5, pp. 242–246. DOI: 10.1007/s11041-013-9613-9
7. Grygoryev S. N., Fominsky V. Yu. Gusarov A. V. *Metallovedeniye I termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment], 2012, no. 1, pp. 34–40. DOI: 10.1007/s11041-012-9460-0
8. Grygoryev S. N., Romanov N. I., Fominsky V. Yu. *Trenye i iznos* [Journal of Friction and Wear], 2012, vol. 34, no. 4, pp. 262–269. DOI: 10.3103/S1068366613040053
9. Fominskii V. Y., Romanov R. I., Grigoriev S. N., Nevolin V. N. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 516–523. DOI: 10.1134/S1063784212040081
10. Tarasova T. V., Nazarov A. P. *Stankoinstrument*, 2015, no. 1 (1), pp. 52–57. (in Russ.)
11. Shaipov R. H., Kerimov E. Yu., Slysarenko E. M. *Vestnik Moscovskogo unversiteta. Series 2: Chemistry* [Moscow University Chemistry Bulletin], 2013, vol. 68, no. 6, pp. 290–292. DOI: 10.3103/S0027131413060060
12. <http://www.polema.net/>
13. *The International Centre for Diffraction Data*. PDF release 2012.01-071-4652.
14. *The International Centre for Diffraction Data*. PDF release 2012.01-089-4307.
15. *Physical Encyclopedia*. Ed. A. M. Prokhoroviy Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1990, vol. 2, pp. 389. (in Russ.)

---

*Терновая Вера Евгеньевна* – к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 8715347, e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

*Ивков Сергей Александрович* – аспирант, ведущий электроник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363

*Мазалов Алексей Борисович* – генеральный директор АО «Центр технологической компетенции аддитивных технологий»; тел. +7(909) 2101144, e-mail: mab@vselmash.ru

*Домашевская Эвелина Павловна* – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: +7(473)2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Рябцев Станислав Викторович* – д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 5609911, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

*Vera E. Ternovaya* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer of Solid State Physic and Nanostructures Department; tel.: +7(951) 8715347, e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

*Sergey A. Ivkov* – post-graduate student, Leading Electronics of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363

*Aleksey B. Mazalov* – General Director of JSC «Addictive Technologies Center»; tel. +7(909) 2101144, e-mail: mab@vselmash.ru

*Evelina P. Domashevskaya* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Stanislav V. Ryabtsev* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(951) 5609911, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ И $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

©2018 С. Ю. Турищев<sup>1</sup>, Д. А. Коюда<sup>1</sup>, А. В. Ершов<sup>2</sup>, Ю. А. Вайнер<sup>3</sup>, Т. В. Куликова<sup>1</sup>,  
Б. Л. Агапов<sup>1</sup>, Е. Н. Зинченко<sup>1</sup>, М. В. Гречкина<sup>1</sup>, Д. С. Усольцева<sup>1</sup>, В. А. Терехов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
просп. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup>Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, 7, 603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018

**Аннотация.** Представлены результаты исследований методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции многослойных нанопериодических структур (МНС)  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  после напыления и подвергнутых термическому отжигу при температуре 1100 °С. Для МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  обнаружено сравнительно более эффективное образование нанокристаллов кремния под действием высокотемпературного отжига. Стимулированная отжигом модификация структуры МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  выражается в образовании неоднородностей с размерами ~ 100 нм и характеризуется активным взаимодействием компонент МНС с формированием тонкого слоя силицида циркония  $\text{ZrSi}_2$ . Структурные исследования не показали наличия индуцированным отжигом фазы циркона в  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  наноструктурах.

**Ключевые слова:** многослойные нанопериодические структуры, нанокристаллы, кремний, оксиды кремния, фазовый состав, рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/586>

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий изучение кремниевых наноструктур является одним из важных направлений физики низкоразмерных полупроводников. Нанокремний востребован, прежде всего, как перспективный материал интегральной оптоэлектроники, хорошо совместимый с масштабными техпроцессами кремниевой электроники. Привлекательность низкоразмерного кремния состоит в проявлении квантово-размерных эффектов и снятии проблемы слабой излучательной способности, обусловленной «непрямой» запрещенной зоной объемного кремния. Неоднократно уже было показано, что кремниевые наночастицы обладают размерозависимой интенсивной люминесценцией в видимой и ближней ИК-областях спектра при комнатной температуре [1–5].

В настоящее время применяется ряд эффективных физических и химических подходов к получению нанокремния: пористый, нитевидный кремний

[6–7], массивы нанокристаллов Si в широкозонных матрицах [8–9], нанопорошки кремния и его соединений [10–11]. Получение массивов нанокристаллов кремния в диэлектрике путем высокотемпературного отжига многослойных нанопериодических структур (МНС)  $a\text{-Si}$  (или  $a\text{-SiO}_x$ )/диэлектрик можно отнести к перспективным в силу свойственных подходу возможности контролируемой вариации размеров и плотности наночастиц, направленного зонного инжиниринга (вариацией материала диэлектрика) и высокой совместимости с современным КМОП-техпроцессом [1, 12–14].

Хорошо известны исследования МНС  $a\text{-Si}/\text{SiO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$  (см., например, [13] и ссылки в ней) показавшие, что после отжига при температурах 1000–1100 °С структуры обладают интенсивной фото- и электролюминесценцией в области 700–1000 нм при комнатной температуре, связанной

с излучательными переходами в нанокристаллах кремния (НК Si). Было показано, что размеры НК могут задаваться исходной толщиной кремнийсодержащих слоев МНС. Предпринимались попытки замены слоев  $\text{SiO}_2$  МНС на диэлектрик с большей проницаемостью (в частности,  $\text{ZrO}_2$ ) для вариации величин разрывов зон гетерограницы Si/диэлектрик и эффективной диэлектрической проницаемости [1]. Эти попытки встретили трудности, связанные с химическим взаимодействием материалов МНС при столь высоких температурах отжига. Так, в работах [14–15], сравнительное изучение люминесцентных свойств отожженных МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  показало, что первые не являются излучающими, в отличие от вторых, по предположению из-за взаимодействия компонент и образования межсоединений силицидного и/или силикатного типа. Экспериментальные данные указывали на утонение слоев кремния за счет химической “деградации” границы, вызывающей трудности контроля размеров НК Si, вплоть до их исчезновения. На возможность образования промежуточных соединений кремний-цирконий-кислород в МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  при высоких температурах отжига указывали данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [13], которые дополнительно свидетельствовали о кристаллизации и наноструктурировании исходных нанослоев диоксида циркония после отжига при  $1100^\circ\text{C}$ . В нашей предыдущей работе [16] по результатам синхротронных XANES исследований поверхностных нанослоев МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожженных в области температур  $500\text{--}1100^\circ\text{C}$  нами не обнаружены следы присутствия  $\text{ZrSiO}_4$ . С другой стороны, нами было сделано предположение о возможном частичном разрушении МНС под действием высокотемпературных отжигов при  $1100^\circ\text{C}$  [16]. Это предположение находится в хорошем согласии с результатами работы [17], в которой было изучено влияние высокотемпературного отжига на межфазное взаимодействие между диоксидом циркония и кремниевым слоем и показано, что в структурах, содержащих слои аморфного кремния, при температурах в  $1100^\circ\text{C}$  вероятно образование силицида циркония.

Таким образом, информация о возможных трансформациях состава и структуры переходных слоев и МНС в целом является необходимой, в том числе для оценки негативного эффекта в проявлении фотолюминесцентных свойств данных объектов. В нашей работе было изучено влияние высокотемпературного отжига на морфологию, струк-

туру и состав МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  с целью проведения анализа потенциального межслоевого взаимодействия в изучаемых структурах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовались МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-Si/ZrO}_2$ , полученные путем последовательного осаждения соответствующих материалов методом испарения в вакууме. Для получения МНС из нанослоев  $a\text{-Si}$  и  $\text{ZrO}_2$  был использован электронно-лучевой испаритель. Для второго типа структур – из пленок субоксида кремния и  $\text{ZrO}_2$  ( $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ) ультратонкие пленки  $a\text{-SiO}_x$  получали резистивным испарением из танталовой ячейки Кнудсена, а нанослой  $\text{ZrO}_2$  – методом электронно-лучевого испарения. В качестве исходных материалов для испарения использовались: кремний КЭФ-1/0.1-60, холоднопрессованные таблетки  $\text{ZrO}_2$ , а также гранулированный SiO (кремний II оксид, марки х.ч.).

Напыление МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  и  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  осуществлялось при давлении остаточной атмосферы равном  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. Подложками служили пластины кремния марки КЭФ-4.5 (100), предварительно обрабатывались по стандартной жидкостной методике удаления естественного слоя  $\text{SiO}_2$ . В процессе напыления температура подложек составляла  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Измерения периодов МНС осуществлялись на малоугловом рентгеновском дифрактометре (МРД) PANalitical x'PertPRO, оснащенный четырехкристальным монохроматором с пятиосевым гониометром. Измерения проводились в режиме  $\theta - 2\theta$ -сканирования на линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0.154$  нм). Значение периода МНС находилось по угловому положению максимумов дифракции на сверхрешетке и рассчитывалось по формуле Вульфа–Брэгга. Диапазон измеряемых углов составлял  $0.1\text{--}2^\circ$  с шагом  $0.003^\circ$ . Общее число слоев в системах  $a\text{-Si/ZrO}_2$  равнялось 34 (17 периодов). Первым на подложку напыляли нанослой  $\text{ZrO}_2$ , последним –  $a\text{-Si}$ . Суммарная толщина МНС была около 190 нм. Для систем  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  общее число слоев равнялось 43 (21.5 периодов), первый и последний нанослой были из  $\text{ZrO}_2$ . Суммарная толщина МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  была около 230 нм.

Для обоих типов в процессе напыления МНС толщина слоев выдерживалась одинаковой и составила: для нанослоев  $\text{ZrO}_2 \sim 2$  нм, а для слоев  $a\text{-Si}$  и  $a\text{-SiO}_x \sim 8$  нм. Оба типа МНС были подвергнуты термическому отжигу при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в атмосфере осушенного азота.

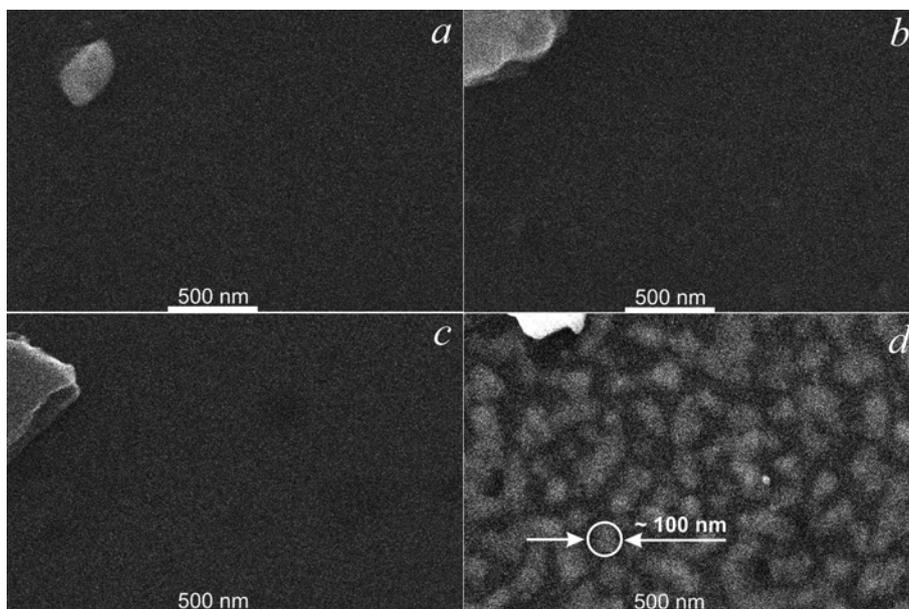
Структурные исследования образцов методами электронной и атомно-силовой микроскопии, а также рентгено-дифракционные эксперименты проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. Морфология поверхности образцов изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL JCM 6380 LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) поверхности исходных и отожженных образцов проводилась в полуконтактной моде на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT SOLVER P47 Pro с использованием композитных поликремниевых кантилеверов HA\_NC Etalon с радиусом закругления зонда 10 нм на резонансных частотах 145 и 232 кГц. Эксперименты по рентгеновской дифракции проводили с использованием рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Empyrean фирмы "PANalytical B.V." в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $67^\circ$  с абсолютной погрешностью по угловому положению дифракционных экстремумов  $\pm 0.025^\circ$  с шагом сканирования  $0.026^\circ$ . Высокая чувствительность обеспечивалась гибридным монохроматором Йохансона Ge{111} на первичном пучке, позволяющим получать  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучение, и быстродействующим сканирующим

линейным детектором PIXcel<sup>1D</sup> с суммированием интенсивности в ряд пикселей при отношении пик/фон свыше  $10^7$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований морфологии поверхности МНС методом РЭМ представлены на рис. 1. Увеличение в 50000 для исходных структур и для МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожженной при  $1100^\circ\text{C}$ , не позволило обнаружить какие-либо морфологические особенности (рис. 1*a, b, c*). Объекты, имеющиеся на изображениях рис. 1*a, b, c* являются элементами загрязнения, присутствующими на поверхности после хранения образцов в лабораторных условиях, и использованными для фокусировки. В то же время морфология поверхности МНС типа  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  испытывает заметную трансформацию. Представляется возможным отметить образование квазисферических неоднородностей диаметром порядка 100 нм (рис. 1*d*), что примерно на порядок превышает толщину бислоя аморфный кремний-диоксид циркония. Указанные неоднородности отмечаются как обособленными, так и связанными друг с другом. В последнем случае размер образований может достигать значений, сопоставимых с толщиной всей многослойной структуры.

Столь существенная реконструкция поверхности по нашему мнению коррелирует с результа-



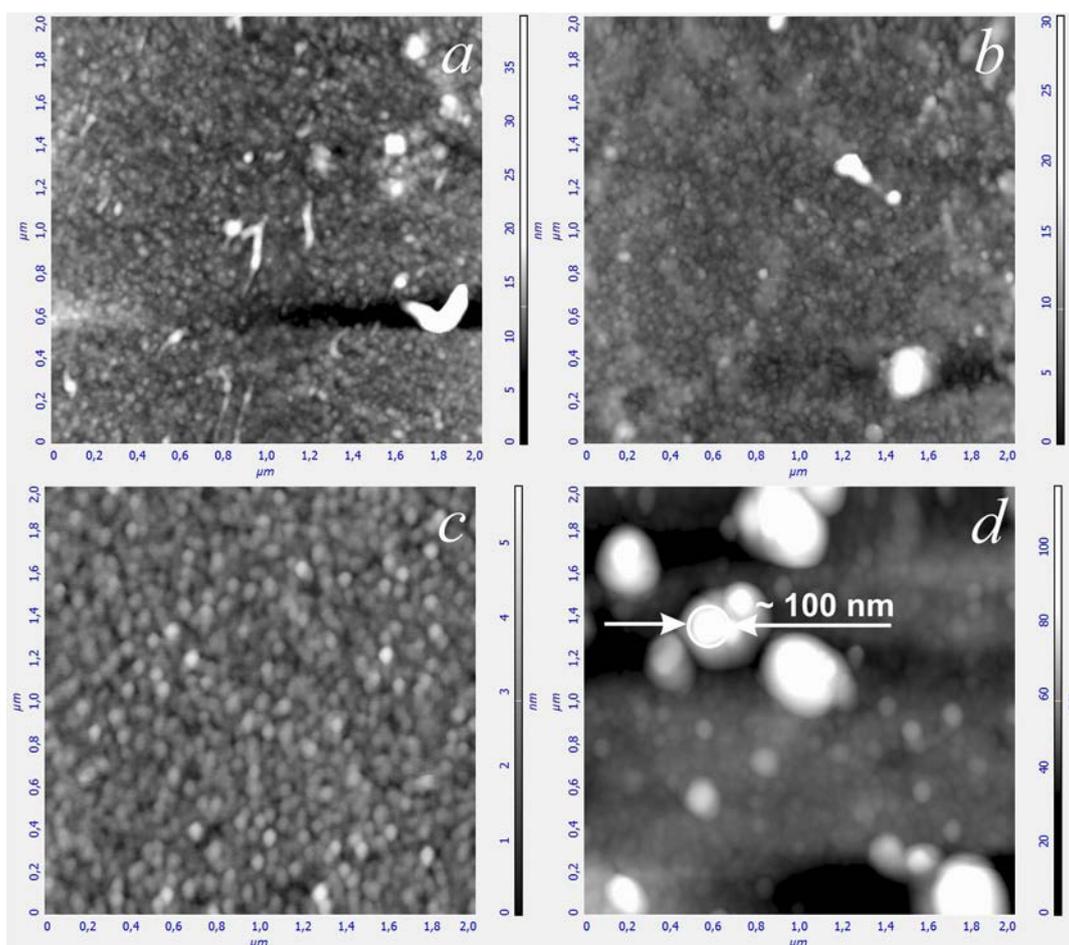
**Рис. 1.** РЭМ изображения морфологии поверхности МНС, полученные при увеличении  $\times 50000$ : *a*) исходная МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ; *b*) МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$ ; *c*) исходная МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ ; *d*) МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$

[**Fig. 1.** SEM images of the MNS surface morphology. Magnification  $\times 50000$ : *a*) the initial MNS  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ; *b*)  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ; *c*) the initial MNS  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ ; *d*)  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ]

тами, полученными для МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$  с использованием синхротронного метода спектроскопии ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$  края рентгеновского поглощения кремния [16]. Получасовой отжиг МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  сопровождается не только трансформацией физико-химического состояния нанослоев МНС, но и изменением морфологии с образованием квазисферических неоднородностей диаметром более чем на порядок превышающим толщину бислоя. Отметим, что согласно [16], исходные, а также отожженные при температурах менее  $1100^\circ\text{C}$  МНС этого типа содержат в заметном количестве субоксиды кремния [16], и только после отжига при температуре  $1100^\circ\text{C}$  наблюдается полное окисление поверхностных слоев до  $\text{SiO}_2$  [16]. Этот факт, совместно с результатами РЭМ (рис. 1*d*), может указывать на появление доступа атмосферного кислорода в результате вероятного нарушения (разрушения) в регулярном чередовании слоев, составляющих МНС.

Для подтверждения морфологических изменений было проведено изучение рельефа поверхности методом атомно-силовой микроскопии, результаты которого приведены на рис. 2. Согласно АСМ данным поверхность МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  (рис. 2*a*) имеет зернистый рельеф, с размером неоднородностей  $\sim 20$  нм. Отжиг структур при  $1100^\circ\text{C}$  не приводит к изменению размеров зерна (рис. 2*b*). Средняя высота зерен в процессе термического отжига также не претерпевает изменений и составляет  $\sim 4$  нм. Исходный (неотожженный) образец МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$  имеет сравнительно большее зерно размером  $\sim 50$  нм, при средней высоте для неотожженной структуры  $\sim 2$  нм (рис. 2*c*).

Высокотемпературный отжиг МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  при  $1100^\circ\text{C}$  приводит к образованию неоднородностей существенно большего размера, согласно АСМ (рис. 2*d*), что подтверждает результаты, полученные методом РЭМ. Представляется возможным выделить квазисферические образования, в

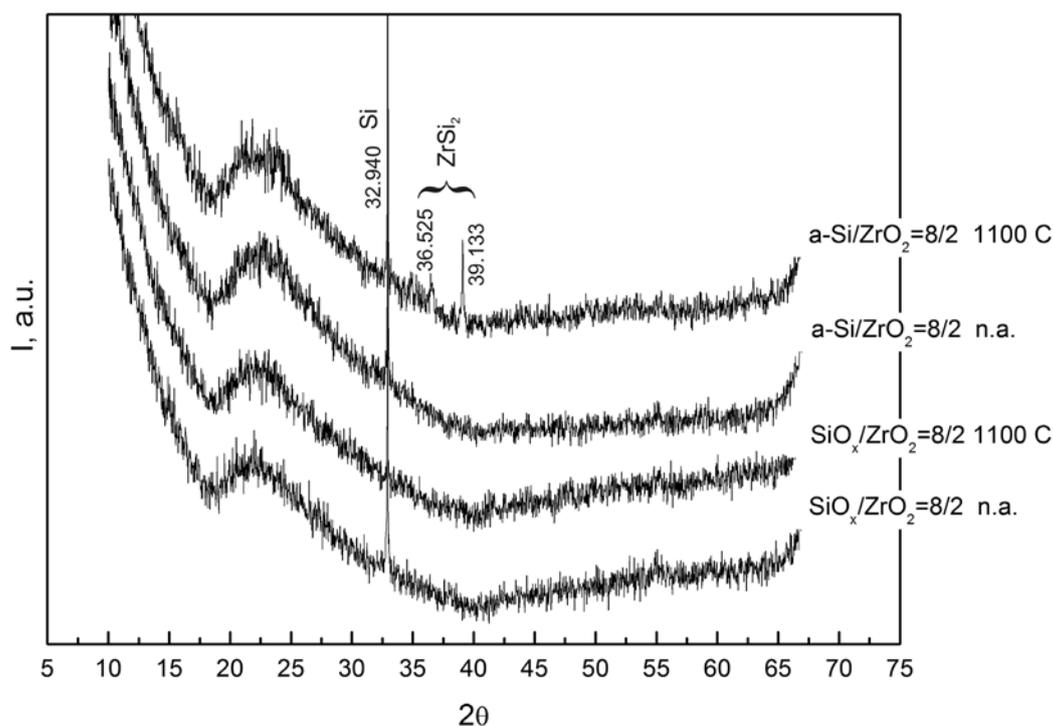


**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности исследованных МНС: *a*) исходная МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ; *b*) МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$ ; *c*) исходная МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$ ; *d*) МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$   
**[Fig. 2.** AFM images of the MNS surface: *a*) the initial MNS  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ; *b*)  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ; *c*) the initial MNS  $a\text{-Si/ZrO}_2$ ; *d*)  $a\text{-Si/ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ]

том числе размерами  $\sim 100$  нм, что на качественном уровне совпадает с результатами электронной микроскопии. Средняя высота этих образований может составлять  $\sim 10$  нм, что сравнимо с толщиной бислоя МНС. Отметим, что наличие не только отдельно расположенных крупных образований, но и их совокупностей наблюдалось и в данных РЭМ (рис. 1d и 2d). Отличия в распределении таких неоднородностей и их размере в целом объяснимы тем, что в поле зрения микроскопа оказался другой участок поверхности образца. Наконец, помимо участков поверхности с крупными морфологическими элементами с размерами, превышающими 100 нм, наблюдаются “сохранившиеся” участки поверхности с размером зерна, не отличающимся от исходной МНС типа  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ . Разница в размерах зерен по данным АСМ от 10 нм для  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  до 50 нм для  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  вызвана качественным отличием в типе верхнего слоя. В случае МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  верхним нанослоем, задающим рельеф структуры в целом, является 8 нм слой  $a\text{-Si}$ , который на самом деле представляет собой субоксид кремния по данным [16], а 2 нм оксида циркония находятся под кремниевым нанослоем, не оказывая влияния на рельеф. В МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  верхним нанослоем являлся оксид циркония толщиной в 2 нм,

под которым находился существенно более толстый 8 нм слой  $a\text{-SiO}_x$ . Такая структура образца приводит к наблюдаемому уменьшению в размере зерна при прохождении кантилевером элементов рельефа. Приведенная оценка подтверждается тем, что высота зерна поверхности МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  составляет  $\sim 4$  нм, что в два раза больше, чем для МНС типа  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ .

На рис. 3 приведены данные по составу и структуре МНС. Основной рефлекс при  $2\theta = 32.940^\circ$  соответствует отражению от подложки из монокристаллического кремния согласно данным International Centre for Diffraction Data (ICDD) [18]. Исходные МНС обоих типов, а также отожженный при  $1100^\circ\text{C}$  образец МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , не имеют иных рефлексов, что указывает на отсутствие таких особенностей в структуре, которые в МНС приводили бы к заметному для используемого метода упорядочению в сетке атомов. Возможно, суммарная толщина слоев МНС, составляющая  $\sim 200$  нм, и содержит нанокристаллы кремния, однако наиболее интенсивные отражения от атомных плоскостей не детектируются методом рентгеновской дифракции, несмотря на высокую чувствительность использованного прибора, либо совпадают с основным рефлексом подложки кристал-



**Рис. 3.** Обзорные дифрактограммы исследованных МНС (снизу вверх): исходная МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ; МНС  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$ ; исходная МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ ; МНС  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ , отожжённая при  $1100^\circ\text{C}$   
**[Fig. 3.** The survey X-ray diffraction patterns taken from MNS under study (from bottom to top): the initial  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS;  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ; initial  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  MNS;  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  MNS, annealed at  $1100^\circ\text{C}$ ]

лического кремния. Для МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$ , которая была подвергнута отжигу при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , отмечается два заметных отражения при  $2\theta = 36.525^\circ$  и  $2\theta = 39.133^\circ$ . Этим отражениям согласно условию Вульфа-Брэггов соответствуют межплоскостные расстояния 2.46 и 2.30 Å. Проведенный детальный анализ базы данных ICDD позволил обнаружить, что основным по интенсивности рефлексом ( $2\theta = 39.133^\circ$ ) является отражение плоскости (131) орторомбического силицида циркония  $\text{ZrSi}_2$ , а рефлекс при  $2\theta = 36.525^\circ$  является отражением от плоскости (060) [19–21].

При столь существенной деформации слоистой структуры МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  (рис. 1d и 2d) на границе раздела нанослоев кремния (или согласно данным [16] – слоев субоксида кремния) и оксида циркония, в результате высокотемпературного отжига может происходить обменная реакция  $3\text{Si} + \text{ZrO}_2 (\uparrow\text{T}) \rightarrow \text{ZrSi}_2 + \text{SiO}_2$ , при этом на границах раздела возникает силицид циркония, а возможность образования нанокристаллов элементарного кремния уменьшается. В случае структур с оксидными слоями  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  для взаимодействия кремния с  $\text{ZrO}_2$  необходимо сначала восстановить в достаточном количестве Si из  $\text{SiO}_2$ , поэтому реакция образования силицида нами не наблюдается. Возможное разрушение слоистой структуры МНС (в том числе локальное - в пределах обнаруженных особенностей рельефа поверхности) может делать процесс формирования и кристаллизации силицида более вероятным. Таким образом, сопоставляя данные РЭМ и АСМ, подтверждающие существенные морфологические изменения поверхности МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$  после получасового отжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , с данными рентгеновской дифракции, представляется возможным отметить формирование силицида циркония в виде сверхтонкого кристаллизованного слоя при деформации МНС.

### ВЫВОДЫ

Методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции проведены исследования многослойных нанопериодических структур двух типов:  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  и  $a\text{-Si/ZrO}_2$ . Поверхность МНС имеет зернистый рельеф сопоставимой морфологии и размерных характеристик без существенной зависимости от порядка чередования слоев и их состава. Получасовой высокотемпературный отжиг при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  МНС типа  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  не приводит к трансформации поверхности. При той же температуре отжига в МНС типа  $a\text{-Si/ZrO}_2$  наблюдаются

существенные изменения морфологии поверхности: образование неоднородностей с минимальным размером свыше 100 нм и высотой, превышающей толщину бислоя. Методом рентгеновской дифракции показано присутствие тонкого слоя силицида циркония  $\text{ZrSi}_2$  в составе МНС  $a\text{-Si/ZrO}_2$  в результате химического взаимодействия кремния с оксидом циркония под действием высокотемпературного отжига.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9. Авторы выражают признательность И.А. Карабановой за методическую помощь в получении исследуемых образцов. Результаты исследований были получены с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavesi L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
2. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В., Ершов А. А., Карабанова И. А. // *ФТП*, 2011, т. 45, № 6, с. 747. DOI: 10.1134/S1063782611060108
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. // *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Blasing J. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, № 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906
5. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, № 25, p. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
6. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
7. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Парина Е. В., Коюда Д. А., Schleuseper A., Sivakov V., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 130.
8. Mangolini L., Thimsen E., Kortshagen U. // *Nanoleters*, 2005, vol. 5, № 4, p. 655. DOI: 10.1021/nl050066y
9. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, № 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338

10. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V. // *I. Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, p. 15942. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15942
11. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Volodin V. A., Efremov M. D., Marin D. V., Cherkov A. G., Goryainov S. V., Korchagin A. I., Cherepov V. V., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P. // *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2008, vol. 147, № 2–3, p. 222. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.08.014
12. Ершов А. В., Павлов Д. А., Грачев Д. А., Бобров А. И., Карабанова И. А., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И. // *ФТП*, 2014, т. 48, № 1, с. 44. DOI: 10.1134/S1063782614010114
13. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Машин А. И., Павлов Д. А., Нежданов А. В., Бобров А. И., Грачев Д. А. // *ФТП*, 2013, т. 47, № 4, с. 460. DOI: 10.1134/S1063782613040064
14. Ершов А. В., Тетельбаум Д. И., Чугров И. А., Белов А. И., Васильев В. К., Ершов А. А., Карабанова И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н., Нежданов А. В. // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, 2010, № 1, с. 37.
15. Ершов А. В., Чугров И. А., Тетельбаум Д. И., Андреев С. С., Белов А. И., Вайнер Ю. А., Ершов А. А., Карабанова И. А., Машин А. И., Михайлов А. Н. // *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2009, № 4, с. 45.
16. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., Паринаова Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Ершов А. В., Машин А. И., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 4, с. 558.
17. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Coppel M., Buchanan D. A. // *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, № 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
18. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 05-0565.
19. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 32-1499.
20. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 74-1053.
21. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 72-1272.

## STRUCTURE AND COMPOSITION EVOLUTION $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$ AND $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES UNDER HIGH TEMPERATURE ANNEAL

© 2018 S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>, D. A. Koyuda<sup>1</sup>, A. V. Ershov<sup>2</sup>, Yu. A. Vainer<sup>3</sup>, T. V. Kulikova<sup>1</sup>, B. L. Agapov<sup>1</sup>, E. N. Zinchenko<sup>1</sup>, M. V. Grechkina<sup>1</sup>, D. S. Usoltseva<sup>1</sup>, V. A. Terekhov<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Gagarina pr., 603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>3</sup>Institute for Physics of Microstructures, RAS, 7 Akademicheskaya str, Nizhny Novgorod, Russia  
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Received 27.06.2018

**Abstract.** With the use of scanning electron microscopy, atomic force microscopy and X-ray diffraction the morphology, composition and structure evolution of  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  and  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  multilayered nanoperiodical structures subjected to high temperature annealing were investigated. Each  $\text{ZrO}_2$  layers thickness was 2 nm while for  $a\text{-Si}$  or  $a\text{-SiO}_x$  layers thickness was 8 nm with total number of layers 34 ( $a\text{-SiO}/\text{ZrO}_2$ ) and 43 ( $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$ ). Annealing was performed for 30 minutes at temperature of 1100 °C. Multilayered nanoperiodical structures have grainy relief with comparable morphology and size characteristics without noticeable dependence on layers interleaving sequence and their composition. 30 minutes anneal at 1100 °C for  $a\text{-SiO}_x/\text{ZrO}_2$  multilayered nanoperiodical structures did not transform their surface. Under the same temperature for  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  multilayered nanoperiodical structures we observed noticeable changes in samples surface morphology as irregularities formation with 100 nm width and height that exceeds bilayer thickness. By X-ray diffraction technique the presence of thin  $\text{ZrSi}_2$  silicide layer is demonstrated in  $a\text{-Si}/\text{ZrO}_2$  structures as the result of silicon chemical interaction with zirconium dioxide under high temperature treatment of nanoperiodical multilayers.

**Keywords:** multilayer nanoperiodal structures, nanocrystals, silicon, silicon oxides, phase composition, X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/586>

## ACKNOWLEDGMENTS

*The work was supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of the state task for higher education organizations in science for 2017–2019. Project No. 16.8158.2017/8.9. Authors are grateful for I. A. Karabanova for methodical help in samples formation. The investigations results were obtained using resources of the Voronezh state university center for collective use of scientific equipment.*

## REFERENCES

1. Pavese L., Turan R. *Silicon Nanocrystals*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, 2010, 652 p. DOI: 10.1002/9783527629954
2. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V., Ershov A. A., Karabanova I. A. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 6, p. 731. DOI: 10.1134/S1063782611060108
3. Grom G. F., Lockwood D. J., McCaffrey J. P., Labbé H. J., Fauchet P. M., White Jr. B., Deiner J., Kovalev D., Koch F., Tsybeskov L. *Nature*, 2000, vol. 407, p. 358. DOI: 10.1038/35030062
4. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 4, p. 661. DOI: 10.1063/1.1433906
5. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 25, p. 4834. DOI: 10.1063/1.1485302
6. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
7. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Koltiygina K. G., Spirin D. E., Parinova E. V., Koyuda D. A., Schleusener A., Sivakov V., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter And Interphases*, 2016, vol. 18, no. 1, p. 130. (in Russ.)
8. Mangolini L., Thimsen E., Kortshagen U. *Nanoleters*, 2005, vol. 5, no. 4, p. 655. DOI: 10.1021/nl050066y
9. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichiev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, no. 6–7, p. 891. DOI: 10.1002/sia.3338
10. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huisken F., Kohn B., Paillard V. // *I. Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, p. 15942. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15942
11. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Volodin V. A., Efremov M. D., Marin D. V., Cherkov A. G., Goryainov S. V., Korchagin A. I., Cherepkov V. V., Lavrukhin A. V., Fadeev S. N., Salimov R. A., Bardakhanov S. P. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2008, vol. 147, no. 2–3, p. 222. DOI: 10.1016/j.jmseb.2007.08.014
12. Ershov A. V., Pavlov D. A., Grachev D. A., Bobrov A. I., Karabanova I. A., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 42. DOI: 10.1134/S1063782614010114
13. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Mashin A. I., Pavlov D. A., Nezhdanov A. V., Bobrov A. I., Grachev D. A. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 4, p. 481. DOI: 10.1134/S1063782613040064
14. Ershov A. V., Tetelbaum D. I., Chugrov I. A., Belov A. I., Vasiliev V. K., Ershov A. A., Karabanova I. A., Mashin A. I., Mikhaylov A. N., Nezhdanov A. V. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo [Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod]*, 2010, no. 1, p. 37. (In Russ.)
15. Ershov A. V., Chugrov I. A., Tetelbaum D. I., Andreev S. S., Belov A. I., Vainer Yu. A., Ershov A. A., Karabanova I. A., Mashin A. I., Mikhailov A. N. *Fizika tverdogo tela. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo [Physics of the Solid State. Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod]*, 2009, no. 4, p. 45. (In Russ.)
16. Turishchev S. Yu., Koyuda D. A., Terekhov V. A., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter And Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, p. 558. (In Russ.)
17. Gribelyuk M. A., Callegari A., Gusev E. P., Copel M., Buchanan D. A. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 3, p. 1232. DOI: 10.1063/1.1486036
18. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 05-0565.
19. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 32-1499.
20. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 74-1053.
21. JCPDS-ICDD, 2016, PDF-2 database, 12 Campus Blvd, Newton Square, PA 19073, USA, card N 72-1272.

*Турищев Сергей Юрьевич* – д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Койуда Дмитрий Анатольевич* – м. н. с., совместная лаборатории “Электронное строение твердого тела”, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Ершов Алексей Валентинович* – к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; тел.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

*Вайнер Юлий Аркадьевич* – инженер-технолог, Институт физики микроструктур РАН, тел.: +7(831) 4385313, e-mail: vainer@ipm.sci-nnov.ru

*Куликова Татьяна Валентиновна* – к. ф.-м. н., инженер, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

*Агапов Борис Львович* – к. ф.-м. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

*Зинченко Елена Николаевна* – инженер, Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2281160, e-mail: zinchenko@vsu.ru

*Гречкина Маргарита Владимировна* – ведущий электроник, кафедра физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208633, e-mail: grechkina\_m@mail.ru

*Усолцева Дарья Сергеевна* – к. ф.-м. н., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: usolceva\_ds@mail.ru

*Терехов Владимир Андреевич* – д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Sergey Yu. Turishchev* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Dmitry A. Koyuda* – Researcher, Joint Laboratory “Electronic Structure of Solids”, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Alexey V. Ershov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Optoelectronics, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; tel.: +7(831) 4623306, e-mail: ershov@phys.unn.ru

*Ulii A. Vainer* – Engineer-Technologist, Institute for Physics of Microstructures, RAS, tel.: (831) 4385313, e-mail: vainer@ipm.sci-nnov.ru

*Tatiana V. Kulikova* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Engineer, Physics of Semiconductors and Microelectronics Department, Voronezh State University; tel.: +7(908)1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

*Boris L. Agapov* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2281160, e-mail: b.agapov2010@yandex.ru

*Elena N. Zinchenko* – Engineer, Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2281160, e-mail: zinchenko@vsu.ru

*Margarita V. Grechkina* – Leading Electronic, Physics of Semiconductors and Microelectronics Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208633, e-mail: grechkina\_m@mail.ru

*Daria S. Usoltseva* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: usolceva\_ds@mail.ru

*Vladimir A. Terekhov* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

# ХИМИЧЕСКОМУ ФАКУЛЬТЕТУ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА 85 ЛЕТ

© 2018 В. Ю., Кондрашин, В. А. Крысанов, В. Н. Семенов

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

Первые учебные и научные химические лаборатории были созданы в 1918 году профессором А. Д. Богоявленским и ассистентом Н. И. Виноградовым. Первым деканом факультета (1933 г.) был выдающийся ученый, член-корреспондент АН СССР, профессор А. В. Думанский. В довоенные годы в становлении и развитии факультета большую роль сыграли такие крупные российские ученые-химики как профессора ВГУ Н. В. Култашев (ученик Г. Таммана), А. П. Палкин (ученик академика Н. С. Курнакова). В военные и послевоенные годы выдающуюся роль в сохранении и восстановлении факультета сыграли во главе с деканом – профессором А. П. Палкиным доценты: Н. И. Глистенко, А. Я. Шаталов, Ф. Г. Пономарев, Н. А. Анохин, С. А. Кретинин, А. С. Тихонов, С. В. Завгородний, ассистенты: Н. П. Стрепетов, Н. П. Шматкова, В. Н. Цеханович и другие. Ректор университета в годы войны Н. И. Глистен-

ко (1941–1945) и секретарь партийной организации Ф. Г. Пономарев провели громадную организационную работу по эвакуации университета в город Елабугу. Это позволило факультету сразу же после возвращения в Воронеж 20 ноября 1943 года начать учебный процесс на всех пяти курсах и весной 1944 г. выпустить 17 специалистов-химиков.

С приходом в университет в качестве ректора талантливого организатора ученого-химика профессора Б.И. Михантьева (1953–1965) на факультете создаются первые в стране кафедры химии высокомолекулярных соединений (заведующий кафедрой профессор Б.И. Михантьев) и химии полупроводников (заведующий кафедрой профессор Я. А. Угай).

С 1965 по 1972 г университет возглавлял еще один крупный ученый-химик профессор В. П. Мелешко. В период его деятельности особенно тесно



А. Д. Богоявленский



Н. И. Виноградов



Н. И. Глистенко



А. В. Думанский



Н. В. Култашев



А. П. Палкин



Ф. Г. Пономарев



Б. И. Михантьев



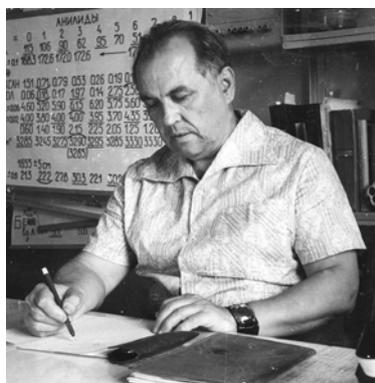
В. П. Мелешко

устанавливаются связи университета с производством и научно-исследовательскими институтами, развивается хозяйственная деятельность. Именно в эти годы университет был награжден высшей правительственной наградой – орденом Ленина и ему было присвоено звание Ленинского комсомола. В это же время за плодотворную работу по подготовке специалистов для Германской Демократической республики (в том числе и на химфаке) университет был награжден орденом «Знамя Труда» ГДР. Не без влияния работ выдающего-

ся русского ученого профессора М. С. Цвета (зав. кафедрой ботаники ВГУ в 1918 г) на факультете в шестидесятые-семидесятые годы сложилась научная школа профессора В. П. Мелешко в области ионного обмена и хроматографии. Вслед за профессором А. П. Палкиным – создателем Воронежской школы химиков-неоргаников – профессор Я. А. Угай создает в эти же годы свою научную школу – «Химия твердого тела и полупроводников», а профессор А. Я. Шаталов – воронежскую школу электрохимиков.



А. Я. Шаталов



Л. П. Залукаев



Я. А. Угай



Г. А. Чикин



А. М. Ховив



С. В. Завгородний (1954–1957)



Н. И. Глистенко (1957–1960)



И. К. Маршаков (1961–1964)



Ю. П. Афиногенов (1964–1967, 1977–2007)



Р. Э. Нейман (1967 - 1975)

Помимо трех ректоров, химический факультет дал университету нескольких проректоров: по учебной работе – профессора Ф. Г. Пономарева (1946–1949), по научной работе – профессоров А. Я. Шаталова (1959), Л. П. Залукаева (1962–1967) и Я. А. Угая (1975–1984), по вечернему и заочному обучению, учебной работе и общим вопросам – профессора Г. А. Чикина (1977–1999). В 2006–2011 годах должность первого проректора занимал профессор А. М. Ховив.

После А. П. Палкина, возглавлявшего факультет с 1939 по 1954 годы, им руководили его выпускники – профессора С. В. Завгородний, Н. И. Глистенко, И. К. Маршаков, Ю. П. Афиногенов, Р. Э. Нейман, Г. А. Чикин, каждый из которых в разные годы внес определенный вклад в его развитие.

С 2007 г. факультет возглавляет доктор химических наук, профессор В. Н. Семенов.

Учебно-научно-воспитательный процесс на факультете обеспечивают в настоящее время кафедры: общей и неорганической химии, органической



В. Н. Семенов

химии, аналитической химии, физической химии, химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, материаловедения и индустрии наносистем.

## КАФЕДРА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кафедра неорганической химии как самостоятельная структурная единица университета выделилась в 1932 году из кафедры неорганической и физической химии, возглавляемой профессором Н. В. Култашевым. Возглавил ее доцент А. П. Бунтин, ставший впоследствии ректором Томского государственного университета. С 1932 по 1964 год руководил кафедрой профессор А. П. Палкин. С 1962 года кафедра неорганической химии неоднократно реорганизовывалась. На ее базе была создана первая в стране кафедра химии полупроводников, возглавил которую доцент Я. А. Угай, впоследствии – профессор, доктор химических наук, Лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки РФ, Почетный гражданин города Воронежа, создатель научной школы «Химия твердого тела и полупроводников».

С 1966 года подготовкой специалистов на кафедрах неорганического профиля руководили, помимо профессора Я. А. Угая, Заслуженный работник высшей школы РФ, профессор Е. Г. Гончаров и Почетный работник Высшего профессионального образования РФ профессор И. Я. Миттова. В настоящее время кафедру возглавляет профессор В. Н. Семенов. Все преподаватели кафедры имеют ученые степени доктора или кандидата наук Среди них – Заслуженный работник высшей школы РФ, профессор Е. Г. Гончаров, профессора: Г. В. Се-

менова и А. Ю. Завражнов. Кафедра отвечает на факультете за подготовку бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов по направлениям «Неорганическая химия» и «Химия твердого тела». С 2012 года сотрудники кафедры ведут занятия со студентами, принятыми на специальность «Фундаментальная и прикладная химия».

В лабораториях кафедры общей и неорганической химии в рамках научного направления «Физико-химия гетерогенных систем» исследуются механизмы дефектообразования в металлических и полупроводниковых соединениях и твердых растворов на их основе. Изучается механизм термодеструкции координационных соединений и его влияние на формирование твердофазных продуктов. Особое внимание отводится влиянию комплексообразования на структурные превращения в процессе деструкции, определяющие дефектную структуру и кристаллическое строение формируемых фаз.

Еще одна область научных интересов кафедры – разработка модели оксидирования полупроводников и металлов с учетом самоорганизации переходного слоя на межфазной границе раздела, моделирование процессов формирования тонкопленочных гетероструктур «металл (полупроводник) – собственный оксид», теория и механизм лазерно-стимулированного формирования оксидных пленок на поверхности твердых тел.

В рамках темы «Тензиметрические исследования и нестехиометрия бинарных систем» решаются



Кафедра общей и неорганической химии 2018 год

задачи, связанные с исследованием и регулированием нестехиометрии промежуточных фаз в бинарных системах при использовании новых авторских методов. Основная работа связана с разработкой новых подходов к исследованию фазовых диаграмм и синтезу полупроводниковых веществ с заранее заданными составом и свойствами с использованием вспомогательного (транспортного) агента.

Профессором А. М. Ховивым в январе 1999 г. при поддержке Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН издается журнал «Конденсированные среды и межфазные границы» (с 2018 года главным редактором является профессор В. Н. Семенов). С 2002 года проводится Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных состояниях на межфазных границах».

#### КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Первым заведующим кафедрой аналитической химии, созданной в 1932 году, был доцент Н. В. Виноградов. В разные годы кафедрой руководили профессор А. В. Павлинова, доцент А. С. Тихонов, профессор Р. Э. Нейман. С 1961 по 1978 год кафедрой руководил профессор В. П. Мелешко, создавший коллектив единомышленников, работавших в области одного из перспективных направлений в науке – хроматографии и ионного обмена, яркими представителями которого были профессора: Г. А. Чикин, В. Б. Войтович, А. А. Мазо, В. Ф. Селеменев; доценты: О. Н. Мягкой, И. П. Шамрицкая, Д. Р. Измайлова, О. В. Червинская. По инициативе



В. Ф. Селеменев

В. П. Мелешко в университете были созданы Проблемная лаборатория хроматографии, две отраслевые лаборатории, Научно-исследовательский институт хроматографии (НИИ химии). Большую роль в сохранении и преумножении научных традиций, заложенных на кафедре В. П. Мелешко, сыграли профессора: Г. А. Чикин и В. А. Шапошник, руководившие кафедрой в период с 1978 по 1988 год и с 1988 по 1998 год соответственно.

В настоящее время кафедру возглавляет Заслуженный деятель науки РФ, профессор В. Ф. Селеменев.

Все преподаватели имеют ученые степени. Среди них Заслуженный деятель науки РФ профессор В. А. Шапошник, профессора: В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова, Д. Л. Котова, Е. В. Бутырская,



Кафедра аналитической химии 2018 год

В. И. Васильева, А. Н. Зяблов. С 2002 года приглашенным профессором является выпускник кафедры – заведующий кафедрой технической химии Ольденбургского университета (Германия) Ф. Реснер (Почетный доктор ВГУ). Он руководит совместными научными проектами, стажировками сотрудников кафедры в Германии. Кафедра отвечает за подготовку бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов по направлениям аналитическая химия и химия окружающей среды. Большое место в деятельности преподавателей кафедры занимает учебно-методическая работа и подготовка монографий. Только за последние 10 лет опубликовано 20 крупных работ, часть из которых получила гриф УМО по классическому университетскому образованию и удостоена премии Администрации области.

Начиная с 1961 года на базе кафедры проводятся Всероссийские и Международные конференции и школы-семинары по ионному обмену. Шесть раз в год выпускается журнал «Сорбционные и хроматографические процессы», входящий в перечень изданий, рекомендуемых ВАК для публикации материалов диссертаций.

Много лет успешно работает совместная научная лаборатория «Ионообменная хроматография» кафедры и ИФХ РАН. На базе кафедры создан Научно-образовательный центр ВГУ «Иониты и мембраны» (руководитель – профессор В. Ф. Селемев) для координации научных и прикладных исследований в области ионообменных, сорбционных и мембранных процессов, а также для оказания образовательных услуг вузам, предприятиям и организациям ЦЧР и других регионов России. Кафедра является базовой организацией Научного совета по хроматографии РАН и Научного совета по физической химии РАН.

### КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кафедра физической химии как самостоятельная структурная единица в университете была создана в 1932 году в результате разделения кафедры неорганической и физической химии, существовавшей с 1924 г., на две. Возглавил ее профессор Н. В. Култашев – ученик выдающегося ученого с мировым именем, профессора Юрьевского университета Густава Таммана. В 1942 г кафедры коллоидной и физической химии были слиты в одну, которая просуществовала до 1954 года. Заведовал кафедрой в это время доцент С. А. Кретинин. В 1956 году возглавил вновь образованную кафедру физической химии блестящий ученый, профессор

А. Я. Шаталов. В период до 1979 года он заложил основы существующих и поныне научных направлений кафедры, создал Воронежскую научную школу электрохимиков.

С 1979 по 2000 годы кафедрой заведовал профессор И. К. Маршаков, развернувший систематические исследования по анодному растворению и селективной коррозии сплавов. В это время формируется научная школа И. К. Маршакова – «Электрохимия металлов и интерметаллических фаз». В настоящее время кафедрой руководит профессор А. В. Введенский.



А. В. Введенский

Все сотрудники кафедры имеют ученые степени, среди них Заслуженный деятель науки РФ, профессор Т. А. Кравченко, профессора: С. А. Калужина, И. Д. Зарцын. Кафедра отвечает за подготовку бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов по направлениям физическая химия и электрохимия. Активно работают сотрудники кафедры в области подготовки учебных пособий.

Основное научное направление кафедры: Термодинамика и кинетика гетерогенных процессов в металлических и металл-полимерных системах с электрохимическими, химическими, адсорбционными и транспортными стадиями как научная основа создания новых принципов управления электрокаталитическими реакциями, получения электроактивных и коррозионно стойких материалов (массивных, пленочных, нанодисперсных) и подавления коррозии на металлах и сплавах.

В составе кафедры функционируют учебно-научные лаборатории по коррозии металлов и сплавов, фотоэлектрохимии, физико-химии металл/полимерных систем, электрокатализу. Функционирует кафедральный вычислительный кластер, объеди-



Кафедра физической химии 2018 год

няющий в локальной сети девять четырехядерных процессоров. Мощности и лицензионная программная база кластера позволяют проводить квантово-химические расчеты процессов газофазной и жидкофазной адсорбции.

### **КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ИНДУСТРИИ НАНОСИСТЕМ**

Кафедра материаловедения и индустрии наносистем была создана в 2008 году. Заведующий кафедрой – действительный член Российской Академии наук В. М. Иевлев, доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, награжден орденом «За заслуги перед отечеством» II степени.

«Химия, физика, механика материалов» – междисциплинарное направление естественно-научного образования, реализуемое только в классических университетах и сочетающее фундаментально-теоретическую подготовку в области химии, физики, математики, механики и выработку прочных

экспериментально-практических навыков реальной научно-исследовательской работы в области современного материаловедения, нанотехнологий, наноматериалов и биоматериалов.

Главное отличие системы подготовки по направлению «Химия, физика, механика материалов» – режим максимального благоприятствования для занятий научной работой. Направление является базовым для развития других дисциплин и методик подготовки элитных исследователей широкого материаловедческого профиля, готовых к самостоятельной научно-исследовательской и теоретической работе в любом научном коллективе.

Все преподаватели кафедры имеют ученые степени. В нашей стране В. М. Иевлев – один из основоположников электронной микроскопии, которому удалось развить этот метод и распространить для исследования самых различных объектов материаловедения. Фундаментальные исследования в рамках научной школы в области функциональных и конструкционных материалов, созданной и возглавляемой В. М. Иевлевым, связаны с изучением размерного эффекта в структуре и свойствах неорганических веществ как фундаментальной основы нанотехнологий и синтеза перспективных наноматериалов; твердофазных процессов синтеза пленочных наноструктур, активируемых фотонной обработкой, закономерностей ориентированной кристаллизации неорганических пленок и структуры внутренних поверхностей раздела, разработкой физико-математических моделей кинетических явлений в дефектных структурах конденсированных сред. В области прикладных исследований разрабатываются новые перспективные способы синтеза функциональных пленочных структур (контактно-



В. М. Иевлев



Кафедра материаловедения и индустрии наносистем 2018 год

металлизационные системы ИС, селективные водородные мембраны, биоактивные покрытия, упрочняющие покрытия и др.).

#### КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Старейшая на факультете кафедра органической химии была организована в 1924 году на базе кафедры химии бывшего Юрьевского университета, объединявшей с 1918 по 1924 г. все химические дисциплины: неорганическую, физическую и органическую химию. На протяжении 20 лет кафедрой химии и затем кафедрой органической химии заведовал профессор А. Д. Богоявленский, являющийся, таким образом, зачинателем химии в Воронежском госуниверситете. Кафедра располагала весьма высококвалифицированным составом преподавателей (кандидаты наук М. В. Лихошерстов, Ф. Г. Пономарев, А. Г. Косцова, Л. П. Петренко, С. В. Завгородний, ассистент Н. Стрепетов), обеспечивающим проведение учебного процесса и научных исследований на высоком уровне. Именно в этой среде вырос будущий ученый с мировым именем, член-корр. АН СССР А. А. Петров. Интересно, что коллектив кафедры практически полностью сохранился и в послевоенное время. В военный период и после войны кафедрой до 1960 года руководили доценты: Ф. Г. Пономарев (1942–1952 гг., 1963–1966 гг.) и С. В. Завгородний (1952–1960 гг.).

Новый период в жизни кафедры был связан практически четверть века с новым заведующим профессором Л. П. Залукаевым (1960–1963 гг., 1967–1990 гг.), развернувшим исследования по получению веществ с биологической активностью и связью последней с их структурой. Он же высту-

пил инициатором создания в университете Научно-исследовательского физико-химического института (НИФХИ), первым директором которого и становится. В настоящее время кафедрой руководит профессор Х. С. Шихалиев



Х.С. Шихалиев

За последние годы кафедрой совместно с ГК «ЭФКО» выполнены крупные проекты в области олеохимии, финансирование которых осуществлялось в рамках постановления Правительства РФ № 218 и ФЦП Минобрнауки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (объем 225 млн. руб.).

С целью закрепления молодых специалистов и коммерциализации результатов научных исследований в 2010 г. при ВГУ было создано малое инновационное предприятие ООО «ТехноХим» (генеральный директор профессор Х.С. Шихалиев), сотрудниками которого являются преподаватели, ас-



Кафедра органической химии 2018 год

пиранты и студенты кафедры органической химии. НИОКР, выполненные ООО «ТехноХим», были поддержаны государственными контрактами ФЦП Минобрнауки РФ и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (общий объем более 30 млн руб.).

### **КАФЕДРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии (прежнее название – кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов) образована в 1984 году в результате объединения двух кафедр – высокомолекулярных соединений и коллоидной химии.

Кафедра является одним из первых в стране структурным подразделением в системе университетского образования, ориентированным на подготовку специалистов в области полимерной химии. Она была основана в 1953 году продолжателем всемирно известной научной школы Фаворского-Шостаковского профессором Б. И. Михантьевым (1907–1998), руководившим университетом с 1953 по 1965 год. Кафедра коллоидной химии была основана в 1933 году одним из выдающихся специалистов в области коллоидной химии член-корр. АН СССР А. В. Думанским, который стал впоследствии первым деканом химического факультета ВГУ.

С 1984 по 2015 год кафедрой ВМС и коллоидов заведовал ученик Б. И. Михантьева – профессор Г. В. Шаталов. С 2015 года во главе кафедры стоит доктор химических наук А. С. Шестаков. В настоящее время на кафедре работают 4 доктора

химических наук, 2 кандидата – химических и физико-математических наук.



А. С. Шестаков

Коллектив кафедры проводит исследования в области макромолекулярного дизайна и создания полимеров различной архитектуры на основе биосовместимых материалов. В последние годы получили развитие работы по созданию нано- и субмикроразмерных полимерных гелей на основе стимул-чувствительных полимеров и графт-сополимеров природных полисахаридов, являющимися перспективными материалами в качестве векторов для адресной доставки лекарственных средств.

Наряду с этим развиваются исследования в области коллоидной химии водных дисперсий полимеров (синтетических латексов) и мицеллообразующих поверхностно-активных веществ.

Опыт научных исследований и педагогической деятельности кафедры обобщен в крупных публикациях (монографии Е.В. Чуриловой, Г.В. Шатало-



Кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии 2018 год

ва «Полимеры на основе N-винилкапролактама», А. С. Шестакова и др. «Синтез и реакции гетероциклизации цианамидов, их производных и структурных аналогов», учебные пособия Т. Н. Поярковой и др. «Практикум по коллоидной химии латексов», В. А. Кузнецова «Практикум по высокомолекулярным соединениям», В. Н. Вережникова и др. «Коллоидная химия поверхностно-активных веществ»).

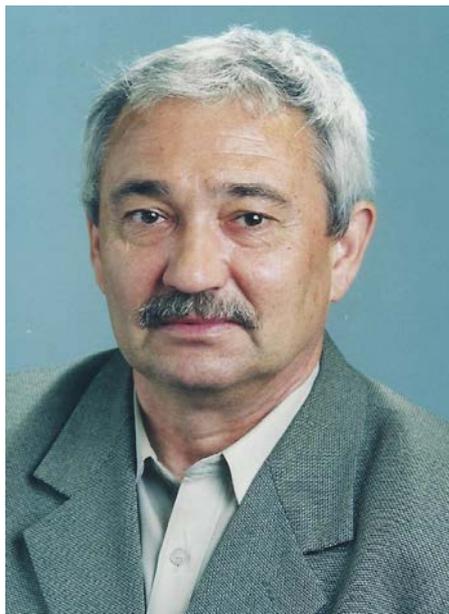
На факультете по направлению «Химия» (04.03.01 – бакалавриат, 04.04.01 – магистратура) обучается 550 студентов (дневная и вечерняя форма). Профили факультета: «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Органическая химия», «Химия ВМС», «Медицинская химия», «Химия твердого тела». В магистратуре студенты обучаются по следующим программам: «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Химия твердого тела», «Химия окружающей среды», «Электрохимия». По новому инновационному направлению «04.03.02 – Химия, физика и механика материалов», открытому в 2008 году, факультет выпускает бакалавров и магистров материаловедения С 2012 года осуществляется прием на специальность «04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия». В рамках специальности и направлений студенты приобретают глубокие знания в области современного материаловедения (нанoeлектроника, нано- и биоматериалы, технология новых материалов и т.п.), коррозии и защиты металлов, создания электрохимических источников токов, катализаторов. Они изучают и синтезируют

разнообразные полимеры и биологически-активные вещества, которые могут быть использованы в качестве эффективных лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений, ингибиторов коррозии металлов и т.п. Большое внимание уделяется подготовке специалистов, которые могут решать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды сточными водами, газовыми выбросами, создавать и применять экологически чистые технологии, осуществлять контроль над состоянием окружающей среды.

Кафедры факультета активно работают в области подготовки кадров высшей квалификации через аспирантуру и докторантуру не только для внутренних потребностей, но и для области, и региона. Успешно функционируют два специализированных Совета по защите кандидатских и докторских диссертаций. Председатель Совета по специальностям «Неорганическая химия», «Физическая химия» и «Электрохимия» – доктор химических наук, профессор А.В. Введенский); председатель Совета по специальностям «Аналитическая химия», «Органическая химия» и «Химия твердого тела» – доктор химических наук, профессор В. Н. Семенов. Ранее эти два Совета возглавлял доктор физико-математических наук и доктор химических наук, профессор А. М. Ховив. За последние пять лет в Советах защищено 13 докторских и 50 кандидатских диссертаций.

Желаем всем сотрудникам успешной преподавательской и научной деятельности, а химическому факультету – талантливых студентов и новых достижений.

## ПОЗДРАВЛЯЕМ ПРОФЕССОРА В. Н. СЕМЕНОВА



1 сентября 2018 года исполнилось 70 лет Виктору Николаевичу СЕМЕНОВУ, декану химического факультета, заведующему кафедрой общей и неорганической химии. Наверное, это не случайно, что день рождения Виктора Николаевича приходится на 1 сентября – День знаний и начало нового учебного года. Многие годы Виктор Николаевич, будучи сначала заместителем декана, а затем – деканом химического факультета, приветствует в свой день рождения студентов-первокурсников, только что поступивших на факультет, открывает новый учебный год – новую страницу в жизни факультета.

В этом году совпали несколько юбилеев. Это и 100-летие университета, и 85-летие химического факультета. Каждый из них – повод поздравить Виктора Николаевича, тем более что он связан с деканатом с 1998 года, в котором занял должность заместителя декана. Это еще один юбилей – 20 лет,

которые были отданы не просто административной работе, а самому живому вкладу в жизнь факультета.

Научная и педагогическая деятельность Виктора Николаевича весьма обширна. Кроме чтения лекций по общим и специальным дисциплинам, она включает научное руководство аспирантами и студентами магистратуры и бакалавриата. Виктор Николаевич – специалист в смежной области, лежащей на стыке химии координационных соединений, химии полупроводников и химии и физики тонких пленок. В 1983 году он защитил кандидатскую диссертацию, в 2002 – докторскую на тему «Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений». В 2005 году Виктору Николаевичу присвоено звание профессора, а в 2007 году он занял должность заведующего кафедрой общей и неорганической химии. Автор более 400 научных и учебно-методических работ, подготовил 5 кандидатов химических наук. В настоящее время эти обязанности Виктор Николаевич совмещает с должностью председателя диссертационного совета Д 212.038.19 и редактора журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

Но юбилеи коллективов, даты, связанные с профессиональной деятельностью, служат поводом для поздравлений, скорее, деловых. Сотрудники химического факультета и студенты разных поколений знают Виктора Николаевича не только как талантливого коллегу и преподавателя, не только как руководителя, но как человека, полного обаяния и искреннего дружелюбия, готового помочь в любой ситуации.

Мы поздравляем Виктора Николаевича Семёнова с Днем рождения! Желаем Вам, Виктор Николаевич здоровья, творческих успехов в науке и на непрестом поприще руководства факультетом!

*С глубоким уважением – коллектив кафедры общей и неорганической химии и редколлегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»*

## 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., Сладкопеевцев 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.**