

9 - Физическая химия, химическая физика

Иришин Андрей Геннадьевич, 4 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Экспериментальное исследование скорости термомиграции включений водного раствора KBr в кристалле KBr в стационарных тепловых условиях
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.
e-mail: andrei.irishin@yandex.ru стр. 69

Константинова Мария Георгиевна, 4 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Особенности массопереноса и эволюции форм сечений жидких цилиндрических включений в кристалле после выключения градиента температуры
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.
e-mail: mkonstantinova0305@gmail.com стр. 70

Лебедев Михаил Сергеевич, н.с.
Новосибирск, Институт неорганической химии СО РАН, лаб. функциональных пленок и покрытий
Синтез тонких плёнок методом атомно-слоевого осаждения для приборов микро- и нанoeлектроники
e-mail: lebedev@niic.nsc.ru стр. 72

Минакова Екатерина Николаевна, 6 курс
Волгоград, Волгоградский государственный университет, Институт математики и информационных технологий
Оценка эффективности разделения зарядов в фотовозбужденных диодах
Михайлова Валентина Александровна, д.ф.-м.н.
e-mail: minakova.kate@yandex.ru стр. 73

Панова Анастасия Владимировна, 3 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Микроструктура и устойчивость органических антикоррозионных пленок
Шпанько Светлана Павловна, к.х.н.
e-mail: nastyia.shaprinskaya@mail.ru стр. 74

Поздеев Вячеслав Алексеевич, 4 курс
Ижевск, Удмуртский государственный университет, Удмуртский ФИЦ, Институт математики и информационных технологий
Полимерные плёнки на железных подложках, полученные в плазме паров адамантана
Шаков Анатолий Анатольевич, к.ф.-м.н.
e-mail: pozdeev99va@gmail.com стр. 76

Сабурова Валерия Сергеевна, 3 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Физико-химические свойства органических пленок в кислых ингибированных средах
Шпанько Светлана Павловна, к.ф.-м.н.
e-mail: lera.saburova.18@mail.ru стр. 76

Самойлова Мария Алексеевна, аспирант 4 года обучения
Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН, Институт металлургии УрО РАН
Вязкость расплавов $XMe_2O-(100-X)B_2O_3$ (Me= Li, Na, K)
Хохряков Александр Александрович, д.х.н.
e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru стр. 78

Терехин Кирилл Александрович, 4 курс
Ростов-на-Дону, Южный Федеральнй Университет, Физический
Влияние колебаний температуры на термомиграцию включений водного раствора KBr в кристалле KBr
Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.
e-mail: kterehin@svedu.ru стр. 79

Убович Милош, аспирант 2 года обучения

Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет, физический

Влияние добавления $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на молекулярную подвижность в нитрате этиламмония по данным молекулярно-динамического моделирования

Чижик Владимир Иванович, д.ф.-м.н.

e-mail: ubovich.milosh@yandex.ru

стр. 80

Экспериментальное исследование скорости термомиграции включений водного раствора KBr в кристалле KBr в стационарных тепловых условиях

Иришин Андрей Геннадьевич

Южный федеральный университет

Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.

andrej.irishin@yandex.ru

Термомиграция (миграция жидких включений в кристалле под действием градиента температуры) представляет интерес как метод создания в полупроводниковом кристалле в течение сравнительно короткого промежутка времени локально легированных областей. Кроме того, это явление может использоваться для изучения механизма кристаллизации и растворения, для определения коэффициента диффузии компонентов жидкого включения, кинетических коэффициентов, анизотропии межфазной энергии и ряда других величин.

Одним из основных параметров, характеризующих термомиграцию, является скорость перемещения включений при заданной средней температуре и градиенте температуры. С одной стороны, важно знать из теории этого явления, как зависит скорость включений от различных факторов, а, с другой стороны, необходимо уметь ее определять из эксперимента. Проведение экспериментов по термомиграции в прозрачных кристаллах позволяет исследовать особенности этого процесса в режиме реального времени и одновременно для большого количества включений разного размера при атмосферном давлении и температурах, близких к комнатным.

Цель настоящего исследования заключалась в том, чтобы организовать автоматизированную видеосъемку процесса термомиграции в прозрачных кристаллах (на примере кристалла KBr), обработать полученную видеоинформацию, определить скорость движения включений разного размера и попытаться интерпретировать эти данные на основе ранее разработанных и современных моделей термомиграции.

Эксперименты были проведены при трех значениях градиента температуры (G) в кристалле: 21, 14 и 9 К/см. Первое значение G приблизительно соответствовало условиям эксперимента по термомиграции, описанного в [1] (но для системы KCl-H₂O), а два другие – ниже этого значения – для выявления условий, при которых возможно прекращение миграции жидких включений в кристалле из-за затрудненности межфазных процессов.

Результат термомиграции при $G = 14$ К/см представлен на *рис. 1а* в виде двух фотографий, сделанных с помощью цифрового микроскопа в разные моменты времени и наложенных друг на друга. По таким совмещенным фотографиям осуществлялся отбор нескольких включений разных размеров и проводился расчет скорости их движения по пройденному пути (ΔX) за известный интервал времени ($\Delta t = 7200$ с для включений на *рис. 1а*).

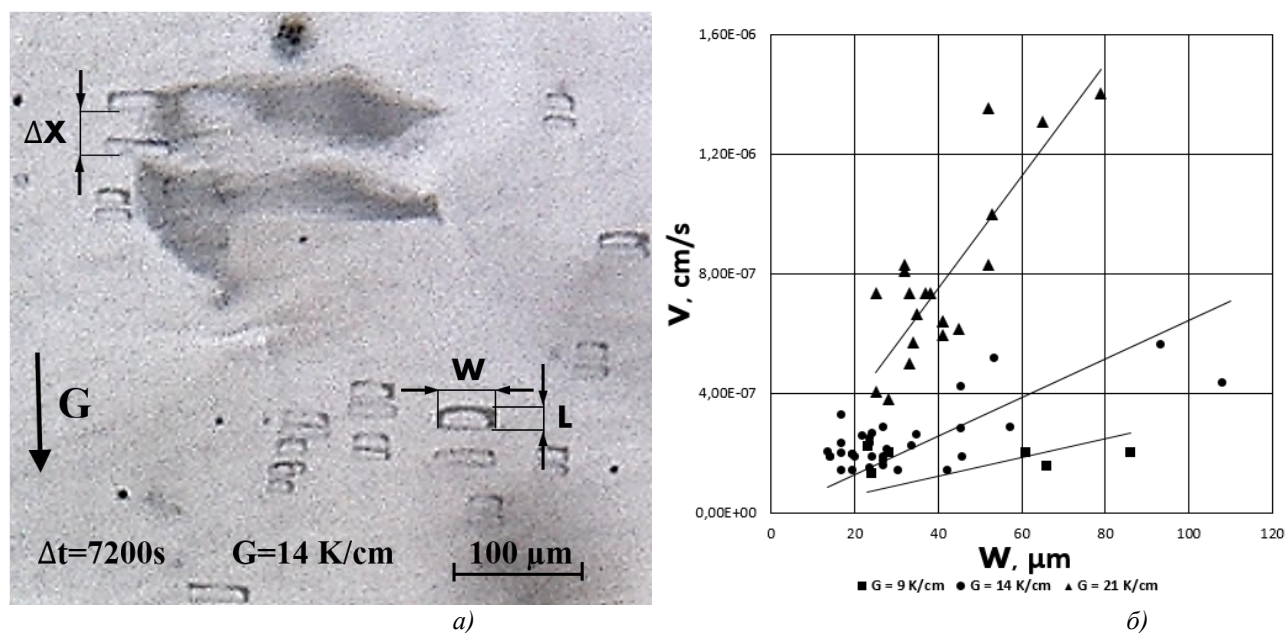


рис. 1 Экспериментально наблюдаемые формы включений состава KBr-H₂O, мигрирующих в кристалле KBr под действием градиента температуры $G = 14$ К/см в течение $\Delta t = 7200$ с (а) и зависимость скорости (V) миграции включений от их ширины (W) при различных значениях G (б)

По полученным данным обработки экспериментальных результатов были построены зависимости скорости (V) включений от их ширины (W) (рис. 1б), как это было выполнено в работе [1]. Авторы [1] отмечали наличие зависимости скорости включений от их ширины и заметный разброс скоростей включений близких размеров. Аналогичная зависимость наблюдается и в проведенных экспериментах: скорость включений возрастает с увеличением их ширины. Можно предположить, что такая зависимость обусловлена увеличением градиента температуры в жидкой фазе для включений большей ширины, поскольку теплопроводности водного раствора бромида калия примерно на порядок меньше теплопроводности кристалла КВг. Разброс скоростей миграции включений одинаковых размеров, как отмечали авторы [1], может быть обусловлен различной концентрацией дислокаций, которые встречают включения при своем движении в кристалле.

Из анализа полученных данных следует, что скорость включений возрастает с увеличением градиента температуры; включения с большей площадью сечения заметно сплюснены в направлении движения, причем их толщина (L) оказывается примерно одинаковой – около 10–15 мкм независимо от их ширины. Эти наблюдения согласуются с выводами теоретических исследований [2, 3], что дает основания для возможности применения таких теорий для интерпретации полученных экспериментальных результатов.

Список публикаций:

[1] Anthony T.R., Cline H.E. // *J. Appl. Phys.* 1971. Т. 42. С. 3380.

[2] Гармашов С.И. // *ФТТ.* 2019. Т.61(12). С. 2303.

[3] Garmashov S.I. // *J. Cryst. Gr.* 2021. V. 574. P. 126312.

Особенности массопереноса и эволюции форм сечений жидких цилиндрических включений в кристалле после выключения градиента температуры

*Константинова Мария Георгиевна
Южный федеральный университет*

*Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.
mkonstantinova0305@gmail.com*

Исследование кинетики кристаллизации (растворения), определение кинетических коэффициентов, характеризующих межфазные процессы, а также поиск новых методов для таких исследований продолжает оставаться актуальной задачей физики роста кристаллов. Одним из способов изучения процессов кристаллизации (растворения) является миграция жидких включений в кристалле под действием градиента температуры или, кратко, термомиграция [1-6].

Из экспериментов по термомиграции известно, что форма жидких включений во время подачи градиента температуры меняется, становится отличной от равновесной [3-5]. Но после выключения градиента температуры, как это следует, например, из проведенных экспериментов с включениями H_2O -КВг в кристалле КВг, она не возвращается к равновесной. Причина такого поведения может заключаться в зародышевом механизме процессов кристаллизации и растворения, при котором требуются критические пересыщения (недосыщения).

Для проверки этой гипотезы и оценки возможности определения некоторых параметров рассматриваемого процесса был смоделирован одномерный массоперенос в плоской жидкой прослойке, заключенной между двумя кристаллическими пластинами, при включении и выключении градиента температуры. Для этого была написана программа для численного решения нестационарного уравнения диффузии интегро-интерполяционным методом сеток с нелинейными граничными условиями, соответствующими двум механизмам кристаллизации: зародышевому и дислокационному. Как известно [2], в случае дислокационного механизма скорость V движения межфазной границы описывается квадратичной зависимостью от действующего пересыщения ΔC ($V \sim |\Delta C|^2$), а в случае зародышевого механизма – экспоненциальной ($V \sim \exp\left(-\frac{\mu_c(d)}{|\Delta C|}\right)$), $\mu_{c(d)}$ – кинетический коэффициент, определяющий степень затрудненности процессов кристаллизации (растворения).

Как показало моделирование, при включенном градиенте температуры происходит достаточно быстрое установление концентраций раствора в прослойке жидкой фазы как при зародышевом механизме, так и при дислокационном (рис. 1а). После выключения градиента температуры при дислокационном механизме пересыщения спадают до нулевых значений за сравнительно короткое время (порядка единиц минут), в то время как при зародышевом механизме наблюдаются остаточные пересыщения (недосыщения), которые, как было установлено в ходе математических расчетов, спадают до нуля только по истечении нескольких десятков

лет (рис. 1б, в). Следует отметить, что величины этих остаточных пересыщений (недосыщений) не зависят от толщин прослоек, а определяется лишь степенью затрудненности межфазного процесса.

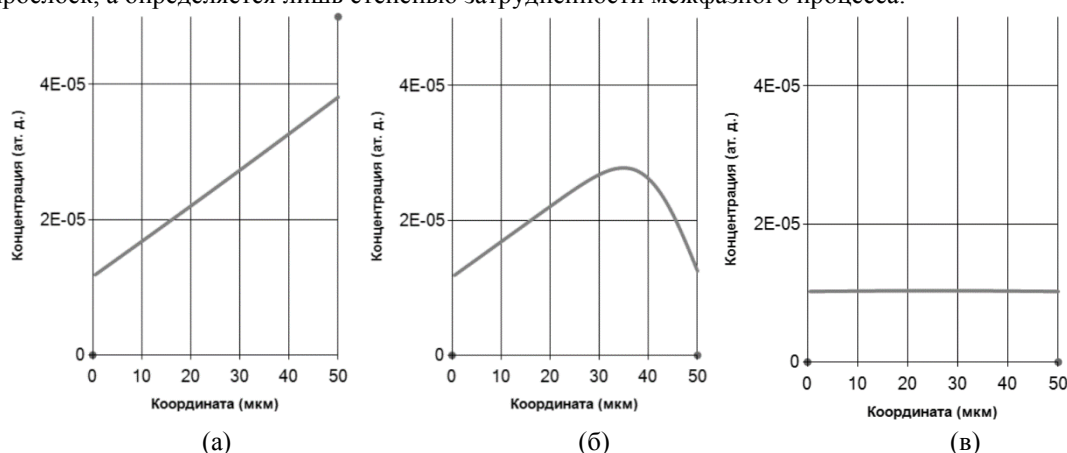


рис. 1 Распределение равновесных (точки) и фактических (линии) концентраций раствора вещества кристалла в плоской жидкой прослойке толщиной 50 мкм при включенном градиенте температуры (а), спустя некоторое время после его выключения ($t = 0,1$ с (б), $t \gg 0,25$ с (в)) в случае зародышевого механизма межфазных процессов (отсчет представленных концентраций ведется от равновесной концентрации $C(T(0))$ на левой границе ($x = 0$) прослойки с температурой $T(0)$)

Для проверки существования эффекта остаточного пересыщения после выключения градиента температуры в двумерном случае, т.е. в случае цилиндрических включений, было проведено компьютерное моделирование двумерного массопереноса при включении и выключении градиента температуры с помощью ранее разработанной моделирующей программы [6].

В случае цилиндрических включений величина остаточного пересыщения (недосыщения), как и в случае плоских прослоек, не зависит от размеров включения, что позволяет оценить эту величину по остаточной форме сечения цилиндрического включения. В докладе демонстрируется, как можно использовать этот эффект для определения затрудненности межфазных процессов, в частности, при миграции включений H_2O-KVr в кристалле KVr .

Список публикаций:

- [1] Леммлейн Г. Г. Перемещение жидкого включения в кристалле в направлении к источнику тепла. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 2. С. 325–328.
- [2] Лозовский В. Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых. – М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- [3] Cline H.E. Nonequilibrium morphology of liquid inclusions migrating in solids. // J. Appl. Phys. 1977.V.48, N.12. P. 5096–5104.
- [4] Гармашов С.И. К методике исследования межфазной кинетики и анизотропии удельной межфазной энергии из экспериментов по миграции жидких цилиндрических включений в кристалле в стационарных тепловых условиях. Кристаллография. 2018. Т. 63, №5 С.827-831.
- [5] Garmashov S.I. A model of shapes of liquid cylindrical inclusions migrating through a non-uniformly heated crystal: Fundamentals and applications for studying crystallization and dissolution // J. Cryst. Growth. 2021. V.574. 126312.
- [6] Гармашов С.И., Гершанов В.Ю. Электронный информационный образовательный ресурс: Программное обеспечение для расчета скорости и формы сечения жидких цилиндрических включений, мигрирующих перпендикулярно плотноупакованным плоскостям неоднородно нагретого кристалла в стационарных тепловых условиях // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование», № 5, 2011. С. 17.

Синтез тонких плёнок методом атомно-слоевого осаждения для приборов микро- и нанoeлектроники

Лебедев Михаил Сергеевич

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

lebedev@niic.nsc.ru

Метод атомно-слоевого осаждения (АСО, англ. - atomic layer deposition, ALD), имеющий в наше время огромное прикладное значение, был предложен в 60-х годах XX в. группой ленинградских ученых (проф. В.Б. Алесковский и проф. С.И. Кольцов) под названием «молекулярное наслаивание» [1]. В докладе обсуждаются важнейшие характеристики АСО-процессов: реакционный цикл, полуреакция, прирост толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ), окно «АСО», нежелательные CVD-компоненты, нуклеационная задержка. Представлены физико-химические аспекты и основные практические достижения, связанные с использованием метода АСО в области создания гомогенных и многослойных тонкопленочных покрытий функционального назначения для микро- и нанoeлектроники.

Свою «основную» гипотезу проф. В.Б. Алесковский сформулировал при работе над катализаторами, на основе которой и был его школой развит метод молекулярного наслаивания, как путь контролируемого синтеза твердых веществ постоянного состава. Свойство самоограничения, которым обладают некоторые химические реакции между поверхностными функциональными группами и подводимыми газообразными реагентами, позволяет многократно проводить такие реакции и контролировать процесс осаждения на молекулярном уровне. С учетом того, что в результате одного реакционного цикла образуется лишь субмонослой твердой фазы, возникает целый набор возможностей управления химическим составом многокомпонентных слоев высокой степени гомогенности и прецизионно задавать толщину слоев. Метод продолжил свое развитие в Ленинграде, но позднее этот метод был запатентован группой финских ученых под названием «атомно-слоевая эпитаксия» и наиболее активно стал развиваться во всем мире, начиная с середины 90-х годов XX века для ряда технологических задач, в первую очередь, микроэлектроники, а также оптики и катализа. Для таких задач как получение конформных покрытий (в т.ч. многокомпонентных), с высокой степенью контроля толщины вплоть до долей монослоя, на поверхностях большой площади и с развитым рельефом, метод АСО стал уникальным инструментом ввиду практически полного отсутствия альтернатив.

Фактически первым основным вызовом методу АСО в микроэлектронике стала задача внедрения свертонких слоев оксида гафния HfO_2 в качестве замены оксида кремния, традиционного для микроэлектроники подзатворного диэлектрика. Увеличение ϵ подзатворного диэлектрика ведёт к увеличению ёмкости МДП-структуры при сохранении размеров, что, например, увеличивает ток насыщения полевого транзистора. Использование HfO_2 позволило продолжить масштабирование устройств микроэлектроники, таких как микропроцессоры.

В дальнейшем стали рассматриваться новые возможности по улучшению свойств HfO_2 . Такие как стабилизация аморфной (отсутствие межзеренных границ, способных увеличивать токи утечки). Например, SiO_2 или Al_2O_3 явились перспективными аморфизирующими примесями, позволяющими избежать нежелательной кристаллизации HfO_2 . Добавка TiO_2 ($k_{\text{TiO}_2}=40-80$) повышает диэлектрическую проницаемость [1]. Легирование HfO_2 другими оксидами позволило в широком диапазоне варьировать функциональные свойства в зависимости от конкретных применений. Сообщалось об улучшении характеристик переключения из низкоомного в высокоомное состояние и обратно для систем $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (ReRAM). Большой интерес наблюдается к метастабильной кубической модификации HfO_2 , обладающей более высоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению с термодинамически стабильной при актуальных для технологических процессов температурой и, поэтому доминирующей, фазой моноклинного HfO_2 . Было неоднократно показано, что легирование HfO_2 оксидами редкоземельных металлов позволяет стабилизировать кубическую фазу при сравнительно низких температурах. А после обнаружения сегнетоэлектрического эффекта в оксиде гафния, который связывают с возможностью стабилизации центрально-несимметричной орторомбической фазы $\text{Pbc}2_1$, была показана перспективность широкого круга легирующих оксидов следующих элементов: Zr, Si, Al, Y, La, Gd, Sr для создания устройств сегнетоэлектрической (FeRAM) – памяти.

Широкий круг возникших задач требует развития методик АСО новых материалов и получения данных о структурно-морфологических характеристиках и свойствах в зависимости от условий получения. В данном сообщении с некоторыми примерами из собственной практики автором представлены методики АСО пленок и результаты исследования тонких пленок простых оксидов титана TiO_2 , гафния HfO_2 , скандия Sc_2O_3 и самария Sm_2O_3 , а также полного набора двухкомпонентных оксидов на их основе и некоторых многослойных структур.

Работа выполняется при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-52009

Список публикаций:

[1] С.И. Кольцов Журн. прикл. химии. Т. 42. (1969) С. 1023-1028.

Оценка эффективности разделения зарядов в фотовозбужденных диадах

Минакова Екатерина Николаевна

Волгоградский государственный университет

Михайлова Валентина Александровна, д.ф.-м.н.

minakova.kate@yandex.ru

В рамках многоканальной стохастической модели [1] проводится исследование кинетики процессов разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторных диадах в полярных средах. Целью исследования является определение основных физических параметров модели, когда с наибольшей эффективностью формируется состояние с разделенными зарядами, а процесс рекомбинации зарядов проходит с максимально низкой скоростью. Актуальность данного исследования обусловлено тем, что разделение зарядов в качестве элементарного акта присутствует во многих фотохимических и фотофизических процессах, встречающихся в живой природе (дыхание, фотосинтез). Однако этот процесс сопровождается нежелательной рекомбинацией зарядов, что понижает эффективность процессов. Изучение связанных процессов разделения и рекомбинации зарядов является востребованным. Для описания данных процессов в диаде после их фотовозбуждения используется трехуровневое приближение [2], то есть рассматриваются три состояния диады: с разделенными зарядами (CSS), возбужденное состояние (S_2) и состояние, в которое происходит рекомбинация зарядов (S_1). Предполагается, что фотовозбуждение может происходить как в первое, так и во второе электронное состояние. В первом случае рекомбинация идет в основное состояние, во втором случае – в первое возбужденное состояние диады. Модель учитывает реорганизацию растворителя и возбуждение нескольких внутримолекулярных колебательных мод донорно-акцепторной диады. Все колебательные моды диады рассматриваются как высокочастотные и учитывается их релаксация. На рис. 1 представлены профили свободной энергии Гиббса для рассматриваемых электронных состояний S_1 , S_2 , CSS вдоль координаты реакции Q в случае возбуждения одного внутримолекулярного колебания (пунктирные линии). Области электронных переходов на стадии разделения и рекомбинации зарядов отмечены символом (\circ). Вертикальными стрелками показаны переходы между колебательными уровнями (колебательная релаксация).

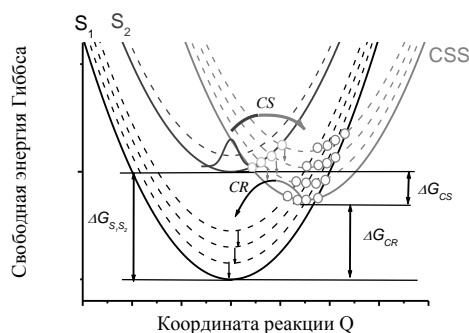


рис. 1. Профили свободной энергии Гиббса для состояний S_1 , S_2 , CSS вдоль координаты реакции Q . $\Delta G_{S_1S_2}$ – энергетическая щель между состояниями S_1 и S_2 , ΔG_{CR} и ΔG_{CS} – параметры экзергоничности для стадий рекомбинации и разделения зарядов

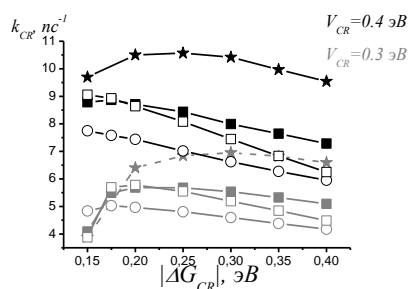


рис. 2. Зависимость константы скорости разделения зарядов k_{CR} от $|\Delta G_{CR}|$ в толуоле (★) и тетрагидрофуране (■, □). Расчетные параметры: матричный элемент перехода на стадии рекомбинации зарядов $V_{CR} = 0.4$ эВ (черные), 0.3 эВ (серые), $\tau_1 = 0.228$ пс (■), 0.5 пс (○), $\Delta G_{S_1S_2} = 0.85$ эВ (■), 1 эВ (□).

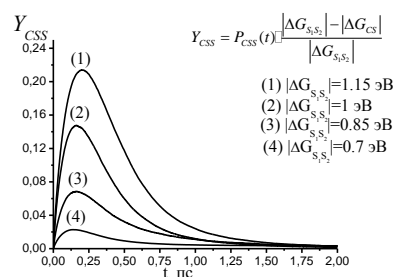


рис. 3. Временная зависимость энергетической эффективности разделения зарядов Y_{CSS} . P_{CSS} – населенность состояния с разделенными зарядами. Расчетные параметры: $\tau_1 = 0.228$ пс, $\tau_2 = 1.52$ пс, матричный элемент перехода на стадии разделения зарядов $V_{CS} = 0.03$ эВ, на стадии рекомбинации зарядов $V_{CR} = 0.03$ эВ, $\Delta G_{CS} = 0.65$ эВ, $|\Delta G_{S_1S_2}| = 0.7$ эВ, 0.85 эВ, 1 эВ, 1.15 эВ.

При численном анализе кинетики разделения и рекомбинации зарядов в диадах энергия реорганизации высокочастотных внутримолекулярных мод не варьировалась, а выбиралась фиксированной. Число активных высокочастотных внутримолекулярных мод полагалось равным 5 и их частоты и энергии реорганизации [3] считались одинаковыми на стадиях разделения и рекомбинации зарядов. Динамические свойства растворителя характеризуются автокорреляционной функцией вида: $X(t) = \sum x_i e^{-t/\tau_i}$ где τ_i и x_i – время и вес i -ой релаксационной моды, t – время. В расчетах использовались параметры тетрагидрофурана (быстрый растворитель) и толуола (медленный растворитель) [4].

Результаты численного моделирования кинетики в диадах после их фотовозбуждения позволяют сформулировать следующие тренды: (1) кинетика населенности состояния с разделенными зарядами диады не является экспоненциальной в рамках исследованных параметров модели [5]; (2) в узкой области малых значений $|\Delta G_{CR}|$ (от 0,15 до 0,2 эВ) возможен набор параметров, когда эффективная константа скорости рекомбинации зарядов k_{CR} падает (рис. 2). Эта тенденция исчезает при увеличении матричного элемента перехода V_{CR} и уменьшении времени τ_1 , соответствующей инерционной компоненте функции релаксации растворителя, и энергетической щели $|\Delta G_{S1S2}| = |\Delta G_{CR}| + |\Delta G_{CS}|$; (3) формирование состояния с разделенными зарядами происходит наиболее энергетически эффективно при увеличении энергетической щели $|\Delta G_{S1S2}|$ (рис.3) и матричного элемента перехода на стадии разделения зарядов V_{CS} .

Список публикаций:

- [1] S.V. Feskov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*. –2016.– V. 29. –P. 48-72.
 [2] V.A. Mikhailova, R. Malykhin, A.I. Ivanov // *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2018, V. 17, P. 607-616.
 [3] A. Myers Kelly // *J. Phys. Chem. A.*, 1999, V. 103, P. 6891-6903.
 [4] Maroncelli M., Kumar V. P., Paragyan A. A // *J. Phys. Chem*, 1993, V. 97, P. 13–17.
 [5] Михайлова В.А., Фунин С.В., Минакова Е.Н. // *Студенческий вестник: научный журнал*. – № 24(74). – М., Изд. «Интернаука», 2019.

Микроструктура и устойчивость органических антикоррозионных пленок

Панова Анастасия Владимировна
 Южный федеральный университет
 Шпанько Светлана Павловна, к.х.н.
nastya.shaprinskaya@mail.ru

Изучено защитное действие, микроструктура и устойчивость органических пленок, полученных на поверхности низколегированной стали в кислых средах в присутствии композиционных ингибиторов на основе органических и неорганических соединений. Установлено, что защитный эффект ингибиторов увеличивается с ростом концентрации неорганической компоненты и времени формирования пленок τ [1, 2].

В данной работе в качестве композиционного ингибитора исследовано производное бензимидазола (ПАВ-поверхностно-активное вещество), допированное бромидом калия.

Изучена микроструктура исследуемых органических пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6390LA (JEOL). Установлено, что исследуемые пленки имеют ячеистую, глобулярную структуру, морфология которых зависит от условий их формирования (рис. 1).

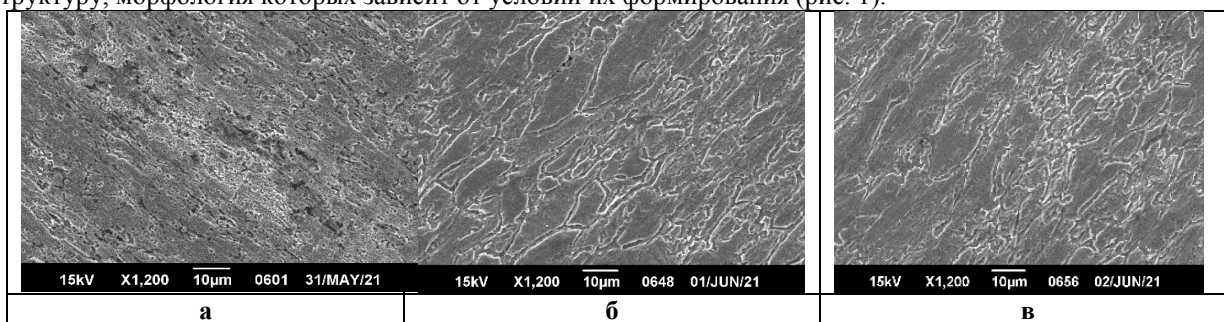


рис.1. Микроструктура поверхности образцов ($\times 1200$), полученных в электролитах состава ПАВ+ KBr: а - $C_{KBr} = 0,1$ моль/л, $\tau = 1$ суток; б - $C_{KBr} = 0,1$ моль/л, $\tau = 2$ суток; в - $C_{KBr} = 0,3$ моль/л, $\tau = 1$ сутки

Увеличение времени осаждения покрытий (рис.1а, б) способствует формированию пленок с более выраженной ячеистой структурой. Образуются протяженные кристаллические ячейки различных размеров с плоской поверхностью, разделенные границами раздела шириною 0,5-1,5 мкм (рис. 1б).

Увеличение концентрации $C_{\text{КВг}}$ в составе композиционного ПАВ способствует так же образованию пленок с более рельефной ячеистой структурой, которая однако имеет тенденцию к сглаживанию при дальнейшем увеличении концентрации КВг до 0,3-0,4 моль/л (рис. 1а, в), что связано вероятно с процессом рекристаллизации и образования многослойных покрытий.

Установлено, что исследуемые пленки обладают большой проводимостью, которая для образцов площадью 1 см^2 колеблется в пределах $0,02 \div 0,2$ см. Возрастание внешнего давления увеличивает проводимость пленок на один-два порядка.

Изучена устойчивость пленок в кислых растворах. Эти исследования особенно важны для изделий, использование которых требует довольно длительного нахождения в неингибированных агрессивных средах. Для изучения устойчивости пленок использовали емкостной метод. Электрохимическую емкость покрытия на ингибированных образцах измеряли через определенные промежутки времени при частоте переменного тока $f=1\text{ кГц}$ и в зависимости от частоты переменного тока [3] (рис.2).

Об устойчивости пленок в HCl судили по абсолютной величине емкости C , скорости десорбции молекул ПАВ с поверхности ингибированных образцов dC/dt и дисперсии емкости с частотой переменного тока $dC/dlgf$. где t - время кислотной постобработки образцов.

Установлено, что устойчивость органических пленок в кислой среде возрастает при переходе от ПАВ к ПАВ+КВг и с ростом СКВг в композиционном ингибиторе. Об этом свидетельствует уменьшение величин C , dC/dt , (рис. 2а) и $dC/dlgf$ (рис. 2б). Чем меньше показатели десорбции, тем больше изолирующие свойства покрытий в данной среде.

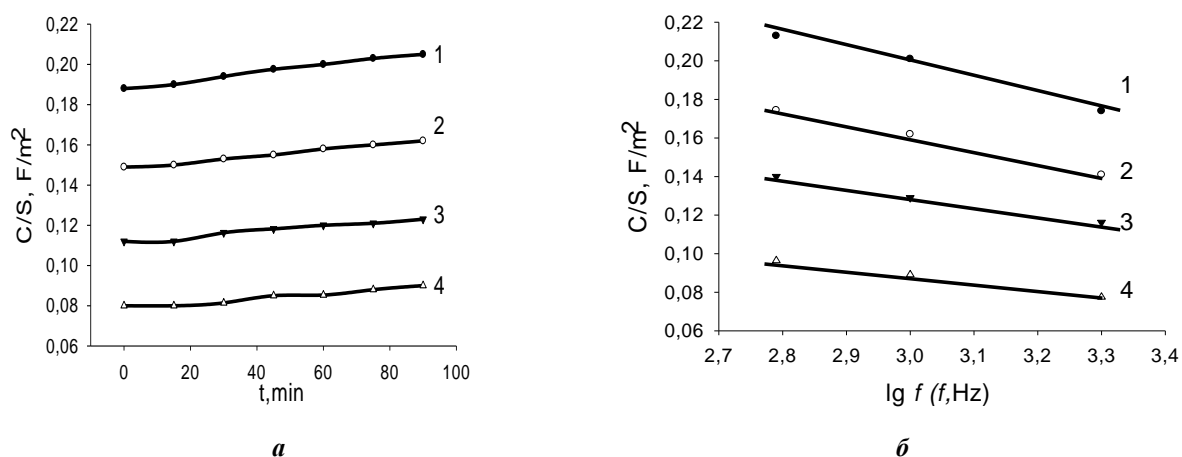


рис.2. Зависимость удельной емкости C/S на ингибированных электродах от времени их кислотной постобработки t (а) и от частоты переменного тока f (б) (среда - 1 M HCl) для ингибиторов разного состава при формировании пленки: 1 – ПАВ и ПАВ+ КВг при $C_{\text{КВг}}$, моль/л: 2 – 0.025; 3 – 0.05; 4 – 0.1

Таким образом, экспериментально показано, что наибольшими защитными свойствами и устойчивостью к кислотной постобработке обладают органические пленки с более рельефной ячеистой структурой, обладающие небольшими внутренними напряжениями и высокой электропроводностью.

Список публикаций:

- [1] Bogatin A.S., Sidorenko E.N., Shpanko S.P., Kovrigina S.A., Abdulvakhidov K.G., Nosatshev I.O. // Springer Proceedings in Physics 2021 Vol.225 P. 203-213.
- [2] Shpanko S.P., Sidorenko E.N., Kuznetsova L.E., Sosin E.A. // Springer Proceedings in Physics 2019 Vol.224 P. 123-130. <https://www.springer.com/in/book/9783030198930>
- [3] Rosenfeld I. L., Rubinstein F. I., Zhigalova K. A./ Protection of metals from corrosion by paint and varnish coatings M.: Chemistry. 1987. pp. 1-224

Полимерные плёнки на железных подложках, полученные в плазме паров адамантана

Поздеев Вячеслав Алексеевич^{1,2}

Шаков Анатолий Анатольевич², Шушков Андрей Александрович^{2,3}

¹ Удмуртский государственный университет

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН

³ Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

Шаков Анатолий Анатольевич, к.ф.-м.н.

pozdeev99va@gmail.com

Плёнки, полученные методом полимеризации в плазме, имеют малую толщину (меньше или порядка микрометра), хорошую сплошность, высокую адгезию к подложке; они термостабильны и плохо растворяются в органических растворителях. В качестве мономера в данной работе был выбран адамантан, атомы углерода в его молекуле расположены аналогично атомам в решетке алмаза (точечная группа T_d). Полимерные покрытия на основе адамантана и его производных могли бы наследовать некоторые свойства алмаза, такие как твёрдость, прозрачность и другие. Как правило, предельные классические полимеры адамантана, действительно, обладают рядом ценных характеристик: высокая термостабильность, оптическая прозрачность и устойчивость к окислению, гидролизу, воздействию света и растворителей [1]. Сочетание свойств классических полимеров адамантана с преимуществами, которые даёт плазменная полимеризация, делает синтез и изучение свойств полимеров, полученных из плазмы паров адамантана, перспективным направлением.

В данной работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, нанointентирования, измерения краевого угла смачивания [2] были исследованы тонкие полимерные плёнки, полученные на железных подложках из плазмы паров адамантана. Показано, что полученная плёнка имеет столбчатую структуру, диаметр столбиков – 50 – 100 нм. Поверхностная энергия полученного полимера составляет величину $40,8 \text{ мДж/м}^2$, что близко к поверхностной энергии малополярных органических полимеров. При помощи РФЭС установлено, что анализируемый слой полимера содержит 75 ат. % нефункционального углерода, а также 9 ат. % углерода и 14 ат. % кислорода в составе пероксидов [3], которые образуются при взаимодействии свободных радикалов в полимере с кислородом воздуха. Методом нанointентирования установлено, что синтезированные плёнки имеют толщину около 1–2 мкм. Также были измерены параметры физико-механических свойств синтезированной плёнки: твердость; приведенный модуль упругости; параметр упругого восстановления; податливость; работа, затрачиваемая на упругую деформацию и работа, затрачиваемая на пластическую деформацию. Выявлено, что плёнки обладают твёрдостью $H = (62 \pm 18) \text{ МПа}$, сравнимой с твёрдостью полиэтилена низкого давления, и приведенным модулем упругости $E_r = (310 \pm 90) \text{ МПа}$, близким к приведенному модулю упругости полиэтилена высокого давления.

Список публикаций:

[1] Багрий Е. И. // Адамантаны: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. С. 247

[2] Ляхович А. М., Шаков А. А., Лялина Н. В. Влияние влажности среды на значения краевых углов смачивания поверхностей с различной гидрофильностью // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46, № 5. С. 461 - 466.

[3] Friedrich J. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design*. Weinheim: Wiley. 2012. Chapter 2. *Interaction between Plasma and Polymers*, pp. 15-25.

Физико-химические свойства органических пленок в кислых ингибированных средах

Сабурова Валерия Сергеевна

Южный федеральный университет

Шпанько Светлана Павловна, к.х.н.

saburova@sfedu.ru

В последние годы возрос интерес к изучению морфологии и физико-химических свойств адсорбционных антикоррозионных пленок [1]. Установлено, что защитные свойства пленок возрастают при использовании композиционных ингибиторов и времени формирования адсорбционного слоя.

В работе изучена микроструктура поверхности и механизм защитного действия адсорбционных пленок, полученных на поверхности стали в соляной кислоте в присутствии производного имидазобензимидазола (ИБИ) и его смесей с бромидом калия.

Сканы микроструктуры органических пленок получены с помощью сканирующего электронного микроскопа модели JSM 6390LA (JEOL) с полностью автоматизированной системой электронной

высококачественной оптики. Согласно полученному эксперименту (рис.1), исследуемые образцы полностью покрыты защитными органическими пленками. Визуально наблюдается ячеистая структура пленок, морфология которых в значительной степени зависит от условий их получения.

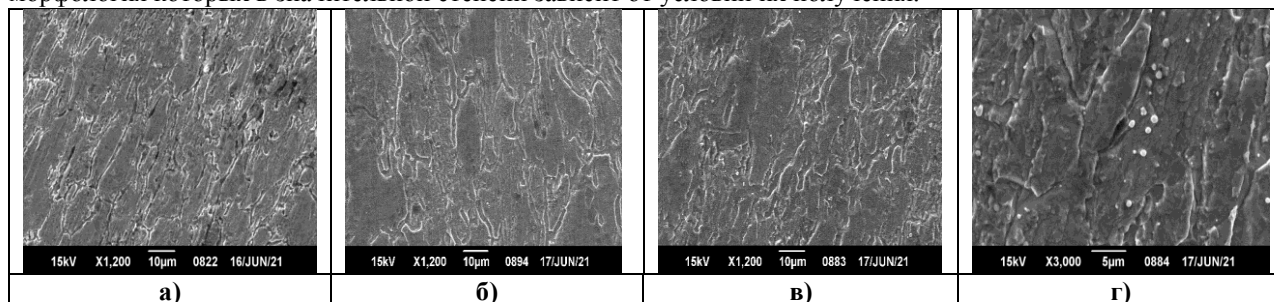


рис.1. Микроструктура поверхности образцов ($\times 1200$), полученных в электролитах состава ИБИ+KBr: а - $C_{KBr} = 0,1$ моль/л, $\tau = 1$ сутки; б - $C_{KBr} = 0,3$ моль/л, $\tau = 1$ суток; в - $C_{KBr} = 0,1$ моль/л, $\tau = 2$ сутки г - $C_{KBr} = 0,15$ моль/л, $\tau = 2$ сутки ($\times 3000$)

При небольших концентрациях KBr (C_{KBr}) и времени формирования пленок τ (рис.1 а) осаждаются тонкие, сильно изрезанные границами покрытия, имеющие большое количество мелких ячеек неправильной формы. Скорей всего образование таких покрытий обусловлено наличием различного рода напряжений, возникающих в пленках в процессе адсорбции молекул ИБИ на поверхности стали при образовании тонкого органического слоя.

Увеличение C_{KBr} и τ (рис. 1 б, в) способствует осаждению пленок с более упорядоченной ячеистой структурой, что может быть связано с релаксацией в пленках внутренних напряжений в результате образования более объемных полимолекулярных органических слоев.

Ранее с помощью атомно-силового сканирующего микроскопа были исследованы аналогичные защитные пленки и показано, что образующиеся в процессе адсорбции органической добавки ячейки имеют глобулярную структуру [1]. На увеличенном участке одной из ячеек исследуемых нами пленок видны вершины отдельных глобул округлой формы (рис.1 г). Эти данные подтверждают глобулярный характер полученных пленок.

Исследуемые ингибиторы являются соединениями адсорбционного типа. Об этом свидетельствует понижение емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в присутствии ингибиторов по сравнению с фоном. На основании результатов гравиметрии и импедансометрии рассчитаны степень заполнения поверхности стали молекулами органического соединения θ , вклады в механизм защитного действия ингибиторов эффектов блокировки K_θ и изменения строения ДЭС $K_{\psi'}$ (рис.2).

Установлен механизм защитного действия добавок, обуславливающий рост степени защиты стали в соляной кислоте с увеличением концентрации KBr в композиционном ингибиторе [2]. Увеличение эффекта экранирования поверхности (рис. 2 а) способствует росту блокировочной составляющей K_θ (рис. 2 б, кривая 3). А изменение строения ДЭС и адсорбционного ψ' - потенциала вызывает увеличению энергетического эффекта $K_{\psi'}$ (рис. 2 б, кривая 2). Экспериментально показано, что изменение строения двойного слоя в большей степени влияет на защитные свойства добавок, чем экранирующий фактор. Об этом свидетельствует сравнение абсолютных величин частных и суммарного коэффициентов торможения коррозии стали в соляной кислоте (рис. 2 б).

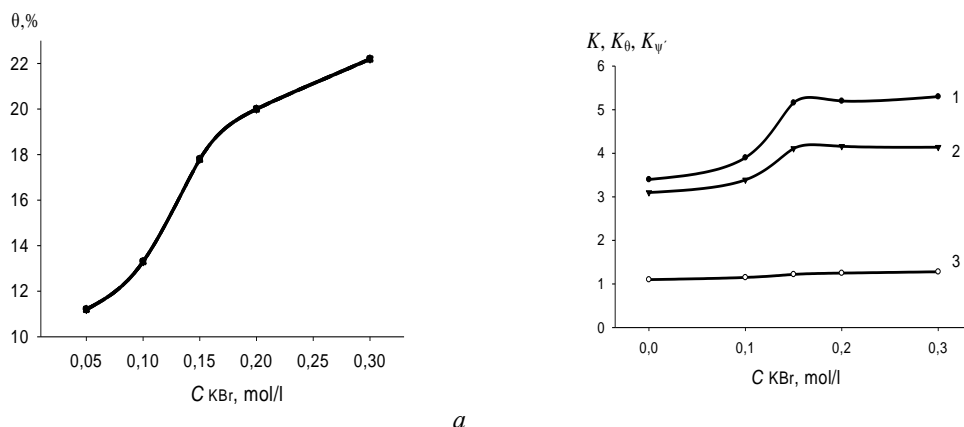


рис.2. Зависимость от СКBr в смешанном ингибиторе степени экранирования поверхности стали молекулами ИБИ θ (а) и коэффициентов торможения коррозии (б): 1 – суммарного K; 2- энергетического – $K_{\psi'}$; 3 - блокировочного - K_θ

Таким образом, увеличение C_{KB} и τ способствует росту степени защиты за счет блокировочно и энергетического факторов, способствующих образованию более толстых и менее напряженных пленок с укрупненными ячейками и уменьшенным числом измельченных границ.

Список публикаций:

[1] Sidorenko E.N., Shpanko S.P., Bunin M.A., Debelova T.I.// *Collective monograph. Proceedings of the 2019 International Conference on «Physics, mechanics of New Materials and Their Applications»*, 2019/Hanoi, Vietnam., Nova Science Publishers. New York. 2020. P.129-136.

[2] Решетников С.М. *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*. Ленинград. Химия, 1988. сс. 1-142.

Вязкость расплавов $XMe_2O-(100-X)B_2O_3$ (Me= Li, Na, K)

Самойлова Мария Алексеевна

Пайвин Алексей Сергеевич, Рябов Валерий Васильевич

Институт металлургии УрО РАН

Хохряков Александр Александрович, д.х.н.

mari.makarenko.1993@mail.ru

Щелочноборатные расплавы получают все более широкое применение в промышленности в качестве покровных флюсов в металлургических технологиях [1]. Важной физико-химической характеристикой является вязкость щелочноборатных систем в расплавленном состоянии при высоких температурах. Вязкость щелочноборатных расплавов измерена в интервале температур 918–1655 К с помощью вибрационного вискозиметра, работающего в режиме вынужденных колебаний [2]. Содержание оксида щелочного металла варьировалось от 0 до 15 мол. %

В ходе работы получены концентрационные зависимости вязкостей литий-, натрий- и калийсодержащих систем (рис. 1). Зависимости величины вязкости от содержания щелочного оксида (мол.%) объяснены с точки зрения образования надструктурных единиц в сетке расплава. Установлено влияние щелочных ионов на изменение координационного числа атомов бора.

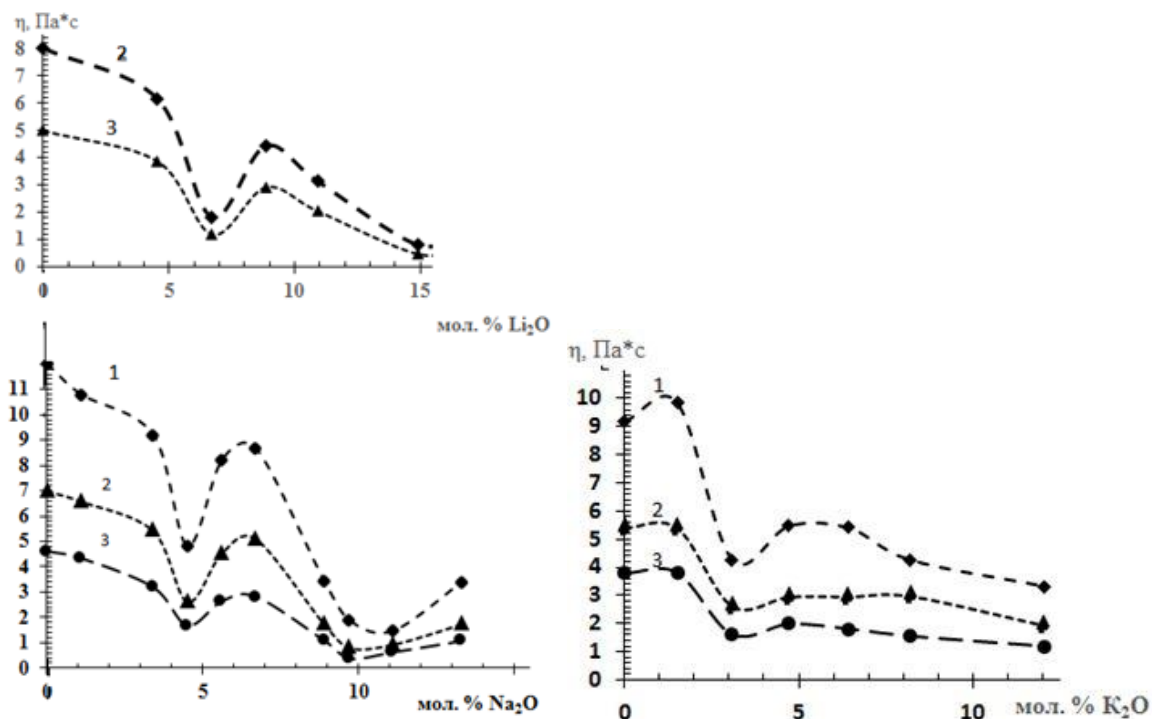


рис1 – Зависимость вязкости η (Па*с) расплавов xMe_2O $(100-x)B_2O_3$ от состава (Me=Li, Na, K) при температурах: 1 – 1173 К, 2 -1273 К, 3 – 1373 К

Наблюдаемые отклонения от аддитивности связаны с разным соотношением структурных группировок, формируемых в борокислородной сетке расплава по мере последовательного увеличения концентрации щелочного оксида. [1,2]

Список публикаций:

[1] Кель И.Н., Жучков В.И // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2018. № 40. С. 15-21.

[2] Самойлова М.А., Мельчаков С.Ю., Рябов В.В., Хохлаков А.А // Стекло: наука и практика (GlasSP2021). сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием. 2021. С. 74-75.

Организация нестационарного теплового режима для управления процессом термомиграции включений водного раствора КВг в кристалле КВг

Терехин Кирилл Александрович

Южный федеральный университет

Гармашов Сергей Иванович, к.ф.-м.н.

kterehin@sfedu.ru

Термомиграция – это процесс миграции жидких включений в кристалле под действием градиента температуры, возникающей благодаря массопереносу атомов кристалла через жидкую фазу от более нагретой границы к менее нагретой. Данное явление находит широкое применение для изготовления полупроводниковых устройств и легирования кристаллов.

Возможности процесса термомиграции могут значительно расширены, если можно было бы сравнительно легко управлять скоростью процесса, геометрией перекристаллизованной области, степенью легирования кристаллов. Как было показано в [1], один из способов организации такого управления термомиграцией включений без изменения средней температуры процесса может быть основан на использовании контролируемого нестационарного теплового режима. Проводя процесс термомиграции при наличии малых (порядка 1 К) колебаний температуры различной формы, можно обеспечить более высокую скорость движения включений, в том числе заставить мигрировать включения малых субмикронных размеров, что представляет интерес как способ удаления нежелательных включений из кристаллов. Колебания температуры позволяют также управлять формой включений и, следовательно, размерами перекристаллизованной области.

Характер влияния колебаний температуры на высокотемпературную термомиграцию в полупроводниковых кристаллах был подробно описан в обзоре [1]. Однако интерес представляет также возможность проведения нестационарной низкотемпературной термомиграции в кристаллах, прозрачных в видимой области спектра и используемых как элементы оптических систем (светоделители, окна для ИК спектроскопии, электрооптические модуляторы, преобразователи лазерного излучения). Одним из таких кристаллов является бромид калия. Прозрачные кристаллы привлекательны еще и тем, что можно непосредственно наблюдать за поведением включений с помощью микроскопа во время эксперимента по термомиграции

Для поиска нестационарных температурных режимов, при которых можно эффективно влиять на термомиграцию включений водных растворов КВг в кристалле КВг, была собрана экспериментальная установка, организованы автоматизированный контроль температуры в двух точках кристалла и управление напряжением нагревателя, с помощью которого в кристалле создается градиент температуры и ее колебания.

Для наблюдения за жидкими включениями использовался цифровой микроскоп, а для контроля температурного режима – разработанный программно-аппаратный комплекс [2], позволяющий контролировать напряжение нагревателя и следить за температурой и её градиентом внутри кристалла при помощи смонтированных в него термопар.

Нестационарный тепловой режим обеспечивался за счет программно управляемого включения и выключения напряжения, подаваемого на нагреватель, с задаваемой частотой. На рис.1 представлены данные о стационарном и нестационарном температурных режимах, которые удалось организовать на собранной экспериментальной установке. Как видно из рис.1, при периоде колебаний напряжения на нагревателе, равным 1 мин, амплитуда колебаний температуры в кристалле составляет не менее 1 К. Учитывая, что величина среднего градиента температуры в проведенном эксперименте была около 30 К/см, а толщины включений порядка 10–20 мкм, то перепад температур на движущихся включениях составлял 0,03–0,06 К. Это означает,

что амплитуда созданных колебаний температуры заметно превышает перепад температур на включениях и, согласно теории [1], можно ожидать влияние таких колебаний температуры на скорость и форму мигрирующих включений.

Из анализа видеосъемки проведенного пробного эксперимента по термомиграции включений следует, что в нестационарном тепловом режиме при средней температуре около 50 °С и среднем градиенте температуры около 30 К/см имеет место небольшое увеличение скорости миграции для некоторых включений, а заметного изменения их формы за время эксперимента (около 30 минут в каждом режиме) не наблюдалось.

В докладе обсуждаются возможности снижения тепловой инерционности нагревателя и применения дополнительного охлаждения образца для повышения скорости изменения температуры и обеспечения тем самым более эффективного влияния на скорость и форму включений.

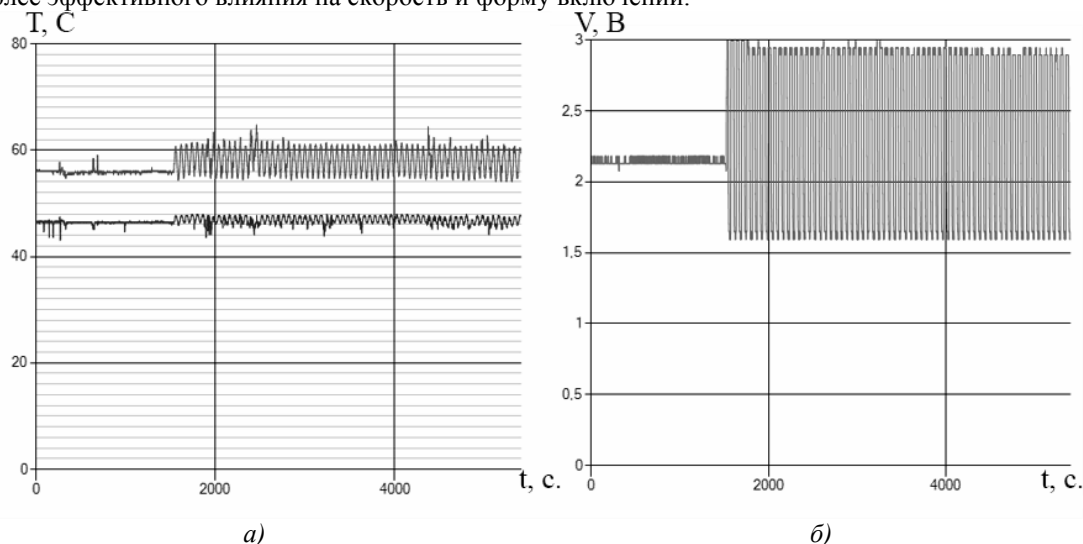


рис.1. Зависимости температуры в двух точках образца (а) и напряжения нагревателя (б) от времени в стационарном и нестационарном режимах.

Список публикаций:

- [1] Гершанов, В.Ю., Гармашов С.И. *Нелинейные нестационарные эффекты в процессах массопереноса* – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2014. 107 с.
- [2] Гармашов С. И., Терехин К.А., Макинян Н.В., Иришин А.Г. *Программно-аппаратный комплекс для контроля режимов управления видеосъемкой при проведении научных экспериментов // Современные информационные технологии: тенденции и перспективы развития: материалы XXVIII научной конференции (13–15 мая 2021 г., Ростов-на-Дону) [Электронное издание]* – Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального университета. 2021. С. 119-121.

Влияние добавления $Al(NO_3)_3$ на молекулярную подвижность в нитрате этиламмония по данным молекулярно-динамического моделирования

Убович Милош

Егоров Андрей Викторович

Санкт-Петербургский государственный университет

Чижик Владимир Иванович, д.ф.-м.н.

ubovich.milosh@yandex.ru

В настоящее время значительно вырос интерес к изучению ионных жидкостей (ИЖ). Характерная особенность ИЖ заключается в том, что они состоят из ионов, но, в отличие от «классических» солей, находятся в жидком состоянии при относительно низкой температуре (примерно до 100°C). ИЖ привлекают внимание исследователей своими уникальными свойствами, такими как высокая термальная стабильность, низкое давление паров и др. Эти свойства позволяют применять ИЖ в различных электрохимических приложениях (например, в ионно-литиевых батареях, топливных ячейках и т.д.). Аммониевые ИЖ отличаются необычным сочетанием свойств (в частности, обладают относительно невысокой стоимостью и низкой токсичностью). Характерным представителем аммониевых ИЖ является нитрат этиламмония (ЭАН). В работе в качестве основного объекта исследования были выбраны смеси ЭАН и нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3$). С помощью метода молекулярной динамики (МД) предпринята попытка выявить механизмы изменения

молекулярной подвижности при добавлении нитрата алюминия в ЭАН. Основной целью было не только количественно оценить кинетические характеристики компонентов смеси при их разном соотношении, но и выявить связь между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры и процессами вращательной переориентации ионов.

В работе промоделированы чистая ИЖ (ЭАН без добавок) и смеси с различным содержанием нитрата алюминия. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями в NPT ансамбле при 298 К и 1 атм. с помощью программного пакета MDynaMix v5.0 [1]. Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата Нозе-Хувера [2, 3], давление – с помощью баростата Хувера [4]. Для описания межмолекулярного взаимодействия между катионами этиламмония (ЭА^+) был выбран потенциал, предложенный в работах [5, 6]. Нитрат-анион рассматривался как четырёхцентровая плоская структура, в центре которой находится атом азота, а на расстоянии 1,22 Å от него расположены атомы кислорода, причём все углы O-N-O равны 120° [7]. Взаимодействие между атомами модельного нитрат-аниона и другими частицами представляет собой сумму кулоновского и леннард-джонсовского (12-6) потенциалов (в работе рассмотрено три различных варианта параметров [5, 8, 9]). Для описания иона алюминия использовался потенциал, предложенный в работе [10]. Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2 фс. Время уравнивания системы каждой модельной системы составляло 2 нс, время последующего моделирования составило 1 нс.

Для указанных модельных систем рассчитаны различные функции радиального распределения, величины коэффициентов самодиффузии и времён переориентации внутримолекулярных векторов нитрат-аниона и катиона ЭА^+ . В рамках исследования показано, что с увеличением концентрации нитрата алюминия в системе замедляются процессы переориентации нитрат-аниона и трансляционные движения компонент исследуемой системы. С помощью функций радиального распределения продемонстрировано, что ион алюминия не проникает в ближайшее окружение катиона ЭА^+ . Однако появление трёхзарядных ионов алюминия оказывают заметное воздействие на упорядочение нитрат-анионов, в том числе входящих в окружение катиона ЭА^+ , что и приводит к замедлению вращательной переориентации нитрат-аниона.

Список публикаций:

- [1] Lyubartsev A. P., Laaksonen A. // *Comp. Phys. Comm.* 2000. V. 128. No. 3. P. 565.
- [2] Nose S. // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. No. 2. P.255.
- [3] Martyna G. J., Tobias D. J., Klein M. L. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. No. 5. P. 4177.
- [4] Martyna G. J., Tuckerman M. E., Tobias D. J., et al. // *Mol. Phys.* V. 87. No. 5. P. 1117.
- [5] Umebayashi Y., Chung W.-L., Mitsugi T., et al. // *J. Comput. Chem. Jpn.* 2008. V. 7. No. 4. P. 125.
- [6] Choe J., Kim K., Chang S. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000. V. 21. P. 200.
- [7] Ebner C., Sansone R., Hengrasmee S., et al. // *Int. J. Quant. Chem.* 1999. V. 75. P. 805.
- [8] Megyes T., Balint S., Peter E., et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. No. 13. P. 4054.
- [9] Laaksonen A., Kovacs H. // *Can. J. Chem.* 1994. V. 72. P. 2278.
- [10] Faro T. M. C., Thim G. P., Skaf M. S. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 11450.

