

## АННОТАЦИЯ

исследовательской работы на соискание степени «доктор философии»  
(PhD)

по специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов»

### Нурмуқан Асель Ержумаевна РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КРИОВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ФРЕОНОВ

Исследовательская работа посвящена экспериментальным исследованиям структурных релаксаций в тонких пленках фреонов  $C_2H_2F_4$  и  $CCl_4$ , полученных методом физического осаждения из паровой фазы в широком низкотемпературном диапазоне.

#### **Актуальность темы.**

Недавно было обнаружено, что высокостабильные стекла, характеризующиеся более высокой кинетической стабильностью и высокой плотностью, могут быть получены методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) в окрестностях температуры стеклования ( $T_g$ ), которая определяется резким увеличением времени релаксации переохлажденной жидкости в твердое стеклообразное состояние. Одним из наиболее важных свойств стабильных стекол, полученных осаждением из паровой фазы, является то, что они могут быть получены в термодинамическом состоянии, сравнимом со стеклами, которые охлаждались в течение сотен/тысяч лет.

Общей чертой большинства стабильных стеклообразователей является то, что они имеют относительно высокие значения термодинамической хрупкости. Чем больше отклонение от временной зависимости структурной релаксации от приведенной температуры, подчиняющейся закону Аррениуса, тем выше хрупкость, т.е. хрупкость – это мера неаррениусовского изменения логарифма времени релаксации от приведенной температуры. Для таких случаев температурная зависимость  $\tau$  задается выражением Вогеля-Фулчера-Таммана (VFT):

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{DT_0}{T - T_0} \right]$$

Согласно последним представлениям, стекла с высокой кинетической стабильностью могут быть получены только из очень хрупких жидкостей. Но, необходимо отметить тот факт, что часто из хрупких жидкостей чрезвычайно сложно сформировать стекло путем охлаждения их жидкой фазы.

**Актуальной задачей** является исследование фреонов тетрахлолметана и тетрафторэтана в качестве модельных веществ, для которых на сегодняшний день не было проведено исследований по получению стеклообразного состояния методом охлаждения из жидкости. Однако, при газофазной конденсации данные вещества формируют высокостабильные стекла с высокими значениями индекса хрупкости.

**Целью диссертационной работы** экспериментальное исследование структурных релаксаций в стеклообразных тонких пленках фреонов

тетрафторэтана ( $C_2H_2F_4$ ) и тетрахлорметана ( $CCl_4$ ), полученных методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) в широком низкотемпературном диапазоне.

**Объектом исследования** – являются стеклообразные тонкие пленки фреонов тетрафторэтана ( $C_2H_2F_4$ ) и тетрахлорметана ( $CCl_4$ ), полученных методом физического осаждения из паровой фазы (PVD).

**Предметом исследования** является структурные релаксационные процессы в стеклах, происходящие при низких температурах.

**Методами исследования** являются: PVD конденсация тонких пленок; двухлучевой лазерный интерферометр; ИК-спектроскопия

**Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:**

Изучить зависимость коэффициента преломления и плотности стекол фреонов тетрафторэтана ( $C_2H_2F_4$ ) и тетрахлорметана ( $CCl_4$ ), находящихся в различных структурных состояниях, от температуры и давления криосаждения.

Определить колебательные характеристические полосы поглощения молекул фреонов, которые наиболее чувствительны к структурной релаксации в образцах, происходящей в процессе их отогрева и термоциклирования.

Определить значения температур, при которых происходят структурные релаксации между различными состояниями образцов, методом наблюдения за изменениями интенсивности ИК-излучения на фиксированной частоте полуширины характеристических полос поглощения молекул фреонов.

Определить зависимости времен ( $\tau$ ) структурных релаксации от температуры, наблюдая за превращением осажденного стекла фреонов в переохлажденную жидкость в квазиизотермических условиях методом ИК-спектроскопии.

Провести расчеты зависимости времени релаксации ( $\tau$ ) от температуры при помощи уравнения Вогеля-Фулчера-Таммана для параметризации полученных результатов.

**Новизна работы.** Новизна и оригинальность работы заключается в том, что в ней впервые:

Обнаружено, что при конденсации молекул фреонов из газовой фазы ниже температуры стеклования  $T_g$  образцов, получаемых из жидкой фазы, формируются различные по стабильности стекла фреонов тетрафторэтана ( $C_2H_2F_4$ ) и тетрахлорметана ( $CCl_4$ ), которые в последующем их нагреве релаксируют в переохлажденную жидкую фазу.

Обнаружено, что температура подложки  $T_{sub}$  оказывает сильное влияние на стабильность стекла, осажденного из паровой фазы. Наиболее устойчивые PVD-стекла фреонов как в кинетическом, так и в термодинамическом отношении формируются в процессе их осаждения около температуры  $0,9T_g$ .

Впервые были определены времена ( $\tau$ ) структурных релаксаций стекол фреонов в квазиизотермических условиях их превращения в

переохлажденную жидкость. Выявлена сильно экспоненциальная зависимость этих экспериментальных данных  $\tau(T)$ , которая описывается уравнением ВФТ.

С использованием постоянных уравнения ВФТ были рассчитаны степени увеличения времени релаксации, т. е. степени «хрупкости» стекол. Оценённые значения «хрупкости» для тетрафторэтана и тетрахлорметана равны  $m=140$ ,  $m=112$  соответственно. Значения хрупкости тетрахлорметана, полученные нами, коррелируют с литературными данными. А индекс хрупкости тетрафторэтана определен впервые в данной работе.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Для стекол фреонов тетрафторэтана ( $C_2H_2F_4$ ) и тетрахлорметана ( $CCl_4$ ), получаемых путем конденсации из газовой фазы зависимости значений коэффициента преломления и плотности от температуры  $T_{sub}=16$  К до температур, соответствующих температурам их стеклования ( $T_g=72$  К,  $T_g=78$  К, соответственно) и в диапазоне давлений от  $1 \times 10^{-5}$  Торр до  $1 \times 10^{-4}$  Торр возрастают плавно, выходя на насыщение выше температуры их стеклования.

2. Формирование PVD-стекол  $C_2H_2F_4$  и  $CCl_4$  с различной степенью кинетической стабильности осуществляется при конденсации их молекул ниже температуры стеклования  $T_g$ . При этом наиболее стабильные PVD-стекла формируются в процессе их осаждения около температуры  $0,9T_g$ .

3. Стабильные PVD-стекла фреонов  $C_2H_2F_4$  и  $CCl_4$  имеют высокие значения индекса «хрупкости» ( $m=140$ ,  $m=112$ , соответственно) и они рассматриваются как системы с неаррениусовской зависимостью времен релаксации от температуры.

#### **Теоретическая и практическая значимость исследования.**

В последнее десятилетие наблюдается большой прогресс в манипулировании структурой осажденных паром стекол. При изменении температуры подложки во время осаждения из данной молекулы могут быть получены стекла с широким диапазоном плотности и молекулярной ориентации. Недавние исследования показывают, что структура стекол, осажденных из пара, может быть настроена для значительного улучшения внешней квантовой эффективности и срока службы органических светодиодов (OLED). Большие исследовательские возможности для улучшения физико-химических свойств путем управления структурой пароосажденных стекол.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** определяется тем, что экспериментальные данные, полученные в процессе выполнения работы, хорошо согласуются с расчётами, полученными с использованием предложенных моделей. Кроме того достоверность полученных результатов подтверждается наличием трех публикации в журнале дальнего зарубежья с квартилем Q1 и в изданиях, рекомендованных КОКСВНО МОН РК, и в трудах международных научных конференци.

#### **Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.**

Работа выполнялась в рамках проекта КН МОН РК: «Структурно-фазовые превращения и релаксационные процессы в тонких пленках

криовакуумных конденсатов стеклообразующих органических молекул» на 2020-2022 гг. (AP08855738).

**Личный вклад автора** заключается в том, что весь объем исследовательской работы, выбор метода исследования, проведение экспериментов, обработка полученных результатов выполнены автором самостоятельно. В статьях «Structure transformations in thin films of CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub> cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of Tg?», «Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films», «The study of thermophysical properties of rubber and plastic household waste to determine the temperature conditions of cryoprocessing» Нурмуқан А.Е. является автором корреспондентом. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научными руководителями.

#### **Публикации.**

По материалам исследовательской работы опубликовано 20 печатных работ: 4 в журналах из перечня КОКСВНО МОН РК для опубликования основных результатов работы на соискание ученой степени PhD и 10 статей в журналах ближнего и дальнего зарубежья с импакт-фактором, входящих в международные информационные ресурсы Web of Science (Clarivate Analytics, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды); 5 работ в материалах Международных научных конференций, 1 патент на полезную модель.

#### **Апробация диссертационной работы.**

Результаты, полученные в исследовательской работе, докладывались и обсуждались: на Международной конференции 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS-ESG). – 2018, на Международной научной конференции 3rd International Conference on Applied Surface Science (ICASS2019). – 2019, на Международной конференции International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals 2019. – 2019, на Международной научной конференции The Online 10th International Colloids Conference. – 2020, на Международной научной конференции 5th International Conference on Applied Surface Science (ICASS2022). – 2022.

Результаты исследовательской работы опубликованы:

- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva, Structure transformations in thin films of CF<sub>3</sub>-CFH<sub>2</sub> cryodeposits. Is there a glass transition and what is the value of Tg? // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 446. – P. 196-200. **(Q1 WoS)**
- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva. IR studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum condensates of Freon 134a // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2018. – Vol. 44. – No. 8. – P.1062-1072.
- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva. IR Studies of Thermally Stimulated Structural Phase Transformations in Cryovacuum Condensates of Freon 134a. // Low Temperature Physics. – 2018. – Vol. 44. – No 8. – P.831-839.

- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, A. Shinbayeva. ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола. // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2019. – Vol. 45. – No 4. – P.511–523.
- A. Drobyshev, **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR spectrometry studies of methanol cryovacuum condensates. // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45. – No 4. – P.441–451.
- A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, E. Korshikov. Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 507. – P. 144857. (**Q1 WoS**)
- A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, E. Korshikov. The study of thermophysical properties of rubber and plastic household waste to determine the temperature conditions of cryoprocessing. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 511. – P. 145487. (**Q1 WoS**)
- **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, M. Ramos. Refractive Index at Low Temperature of Tetrachloromethane and Tetrafluoroethane Cryovacuum Condensates. // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – No 20. – P. 11671–11676. (**Q2 WoS**)
- **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, N. Tokmoldin, A. Akylbayeva. Термостабільність криовакуумних конденсованих плівок  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2020. – Vol .46. – No 11. – P.1318–1322.
- **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, N. Tokmoldin, A. Akylbayeva. On thermal stability of cryovacuum deposited  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  films. // Low Temperature Physics. – 2020. – Vol. 46. – No11. – P.1121–1124.
- **Нурмуқан А.**, Алдияров А., Соколов Д. Влияние условий конденсации на структурные изменения в криовакуумных пленках фреона 134а. // Вестник КазНУТУ. -2019. – Т.133, №3. -С.260-264 (КОКСВНО)
- **Нурмуқан А.**, Алдияров Ә., Жексен Ұ., Оман З., Төребай Ә. Азот криоматрицасындағы Этанол нанокластерлерінің ИҚ-спектрлері. // Recent Contributions to Physics. – 2019. – Т.69. – №2. – P. 104-113 (КОКСВНО)
- **Нурмуқан А.Е.**, Шинбаева А.К., Алдияров А.У., Дробышев А.С. ИК-спектрометрический метод регистрации структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов. // Recent Contributions to Physics. – 2018. – Т.64. – №1. – P. 48–53 (КОКСВНО)
- **Нурмуқан А.Е.**, Шинбаева А.К., Алдияров А.У., Дробышев А.С. ИК-спектрометрические исследования стеклоперехода фреона  $\text{CF}_3$  - $\text{CFH}_2$ . // Recent Contributions to Physics. – 2018. – Т.64. – №1. – P. 39-47 (КОКСВНО)

#### **Патент**

**Нурмуқан А.Е.**, Ережеп Д.Е., Алдияров А.У., Соколов Д.Ю., Криовакуумная установка для получения клатратообразующих систем // Патент на полезную модель № 7311. – 2022.