

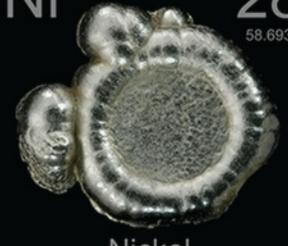
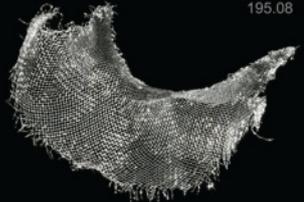
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 25, № 3
2023

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 25, № 3, 2023

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; 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.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

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 научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (452) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>

E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 30.09.2023

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 19,5

Тираж 50 экз. Заказ 541

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии

Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс

в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка

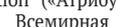
на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны

по лицензии Creative Commons

“Attribution” («Атрибуция») 4.0

Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2023

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Миттова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Хамаганова Т. Н.

Получение, люминесценция и применение боратов LiMeBO_3 , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. Обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Афонин Н. Н., Логачева В. А.

Взаимодиффузия при формировании тонких плёнок ниобия на монокристаллическом кремнии в условиях вакуумного отжига

Гончарова С. С., Шеголеватых Е. А., Жукалин Д. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г.

Биокатализаторы на основе комплексов углеродных наноматериалов с цистеиновыми протеазами: их стабильность и каталитическая активность

Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В.

Формирование плазмон-экситонных наноструктур с нелинейно-оптическим откликом на основе квантовых точек и наночастиц металлов

Леньшин А. С., Ким К. Б., Агапов Б. Л.,

Кашкаров В. М., Лукин А. Н., Нифталиев С. И.

Строение и состав композита пористого кремния с осажденной медью

Лысенко В. Ю., Кременная М. А., Якунин С. Н., Рогачев А. В., ЯловегаГ. Э.

Исследование локальной атомной структуры окружения ионов цинка различной концентрации при их взаимодействии с ленточным монослоем арахидоновой кислоты

Морозова Н. Б., Сидякина Л. Е., Донцов А. И., Введенский А. В.

Водородопроницаемость фольги из холоднокатаных сплавов $48\text{Cu}52\text{Pd}$ с различной предобработкой поверхности

Николичев Д. Е., Крюков Р. Н., Нежданов А. В., Здравейцев А. В., Кузнецов Ю. М., Лесников В. П., Здравейцев Д. А., Дорохин М. В., Демина П. Б., Скрылев А. А.

Состав и термоэлектрические свойства структур на основе силицида железа, выращенных методом импульсного лазерного осаждения

Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П.

Механизмы резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO , работающих в режиме термомодуляции

Середин П. В., Голощанов Д. Л., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Ипполитов И. Ю., Vongsvivut J.

311 Особенности молекулярного состава зубной биопленки у пациентов в зависимости от степени развитости кариеса и метода его профилактики: исследования с использованием синхротронной FTIR-спектроскопии 398

Терехов С. В.

333 Теплоемкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа 406

Чандрашекхара Х. Д., Пурнима П.

Влияние температуры на межфазный слой в МОП-структурах ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$) 415

Вандышев Д. Ю., Слепцова О. В., Газин В. Ю.,

Малютин С. А., Малкин Н. Р., Шихалиев Х. С.

343 Седиментация бентонитовых суспензий под влиянием низкомолекулярных полимеров на основе солей аминокэфиров 424

Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А.,

Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С.

350 Ингибиторы хлоридной коррозии арматурной стали в бетоне на основе производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина 435

Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А.,

Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С.

359 Оценка ингибирующего действия некоторых производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот по отношению к питтинговой коррозии арматурной стали в бетоне 445

Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Фатеев К. А., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Путинцева О. В., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю.

367 Локализация молекул белка Dps *E. coli* в нитевидном кремнии при удалении остаточной соли 454

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Крысин М. Ю., Семенов В. Н., Самофалова Т. В., Овечкина Н. М.

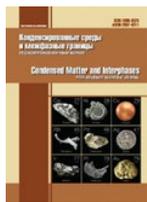
383 Масс-спектрометрия координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II) 462

ЮБИЛЕИ

Бондарев Ю. М.

392 Юбилей профессора Виктора Николаевича Семенова 467

Аннотации на английском языке 302



Обзор

Обзорная статья

УДК 546.07.273

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>**Получение, люминесценция и применение боратов LiMeBO_3 ,
 $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Обзор**

Т. Н. Хамаганова ✉

*ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия Российская Федерация***Аннотация**

В обзоре обобщаются и анализируются сведения о получении, строении и спектрально-люминесцентных свойствах боратов на основе LiMeBO_3 , Me – двухвалентный металл.

Указанные поликристаллические бораты получают традиционно твердофазными реакциями, а также методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его модификациями, основанными на реакции горения.

Каркасные структуры боратов лития со щелочноземельными металлами, цинком и кадмием формируются из полиэдров крупных металлов, между которыми размещаются борокислородные треугольники, изолированные друг от друга. Легирование ионами редкоземельных и тяжелых металлов приводит к образованию твердых растворов, обладающих, как правило, дефектной структурой. Примесные ионы активатора часто становятся основной частью центров свечения люминофора. Причиной люминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов является возможность электронных переходов между состояниями в пределах 4f-конфигурации. Обсуждены наиболее вероятные механизмы зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении в боратах LiMeBO_3 (солегирирование и образование катионных вакансий). Показано, что компенсация зарядов при совместном введении в структуру ионов РЗЭ и щелочных металлов положительно влияет на выход эмиссии. Рассмотрены результаты термолюминесцентных, ап-конверсионных, фотолюминесцентных свойств, а также процессов и явлений их вызывающих. Даны пояснения механизма резонансной передачи энергии от сенсibilизатора к активатору на примере $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Обсуждается возможность применения рассмотренных боратов в качестве люминофоров, излучающих зеленым, синим и красным светом для белых светодиодов, и эффективных материалов для нейтронной дозиметрии персонала и дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

Ключевые слова: поликристаллические бораты, твердофазный синтез, метод сжигания, светодиоды, термолюминесценция, зеленый люминофор, сенсibilизация

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Для цитирования: Хамаганова Т. Н. Получение, люминесценция и применение боратов LiMeBO_3 , $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2023;25(3): 311–332. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>

For citation: Khamaganova T. N. Preparation, luminescence, and application of LiMeBO_3 borates, $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 311–332. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>

✉ Хамаганова Татьяна Николаевна, e-mail: khama@binm.ru

© Хамаганова Т. Н., 2023



1. Введение

В последнее время в технологии освещения (жилое и промышленное, плазменные и электролюминесцентные панели, мобильные телефоны, дисплеи и др.) используются белые светодиоды (w-LED) благодаря преимуществам, которые заключаются в надежности, высокой светоотдаче, низком энергопотреблении, экологичности и длительном сроке службы [1–3].

Разработки в области твердотельного освещения вызвали большой интерес для поиска новых эффективных люминофоров, используемых в качестве источников белого света в светодиодах. Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов используются как важные активаторы во многих неорганических люминофорах (алюминатах, ванадатах, фосфатах и т. д.) благодаря возможности настройки эмиссии их цвета в широком диапазоне видимого спектра [4–10].

Перспективные материалы, удовлетворяющие нужным требованиям, найдены среди простых и сложных боратов [3, 6, 8, 11–14]. Соединения этого класса могут использоваться как структурные матрицы люминофоров ввиду их высокой термической и химической стабильности, квантовой эффективности, кристаллизации при относительно низких температурах [3, 6, 7]. Они отличаются высокой прозрачностью в видимой области спектра, большой шириной запрещенной зоны, высоким коэффициентом теплового расширения и сильным поглощением в ближней ультрафиолетовой области, что делает их превосходными материалами для оптоэлектронных устройств, твердотельного освещения, устройств отображения информации [12–16].

В частности, ионы щелочных и щелочноземельных металлов проявляя разнообразную кислородную координацию в боратах, образуют различные кристаллические структуры, что обеспечивает возможность находить новые материалы с отличными люминесцентными характеристиками [3, 7, 12–20].

Актуальной в последнее время становится проблема обнаружения и измерения радиационных излучений. Для регистрации ионизирующих излучений используются методы, основанные на эффектах, возникающих при взаимодействии излучения с веществом. Контроль дозы облучения проводят с помощью датчиков, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ). Дозиметры TLD-600 ($^6\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$) и TLD-700 ($^7\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$) были

успешно внедрены для нейтронного мониторинга персонала [21, 22]. Однако они имеют множество недостатков, таких как сложная структура кривой свечения, сложная процедура отжига, потеря чувствительности при повторном использовании и сохранение остаточных сигналов [22, 23]. Поэтому необходим поиск и создание новых эффективных материалов для этих приложений. Бораты лития отличаются химической устойчивостью и стабильностью, низкой температурой, простотой и относительной дешевизной синтеза [10, 13, 17]. Перспективность люминесцентных материалов на основе боратов щелочных и щелочноземельных металлов для медицинской дозиметрии определяется близостью их эффективных атомных номеров и мягкой биологической ткани ($Z_{\text{эфф}} = 7.4$). Такие материалы близки ей по пропусканию и поглощению ионизирующего излучения, что позволяет использовать их в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения [24].

В настоящей работе систематизированы сведения по синтезу, структурам и люминесцентным свойствам боратов лития с двухвалентными металлами состава: LiMeBO_3 , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd.

2. Методы получения боратов лития LiMeBO_3

Основным методом получения литиевых боратов двухвалентных элементов традиционно является твердофазный синтез. Проводят высокотемпературное спекание карбоната лития с карбонатами металлов (реже нитратами, фторидами) и борной кислотой [25–43]. Борат ZnLiBO_3 получен при нагревании оксида ZnO с избытком LiBO_2 при 800 °C и экстракцией не прореагировавшего LiBO_2 в метаноле [35].

Чангом [44] приготовлен однофазный поликристаллический образец $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ нагреванием эквимольной смеси $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ZnO сначала при 620 °C в течение 1 ч, затем при 1000 °C в течение 12 ч. Авторами [45] однофазный борат $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ получен отжигом в течение 1 месяца той же стехиометрической смеси $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ZnO при 600 °C.

В [46] при получении LiZnBO_3 стехиометрическую смесь Li_2CO_3 , ZnO, H_3BO_3 растворяли в разбавленной азотной кислоте. Раствор выпаривали для удаления воды и азотной кислоты, нагревали при 600 °C и выдерживали до 3 недель с промежуточной гомогенизацией продуктов. От-

мечено, что в синтезируемом образце наблюдалось небольшое количество ZnO , что связано с улетучиванием Li_2O во время прокаливания. Авторы цитируемой работы аналогичным образом получали LiCdBO_3 борат, выдерживая смесь при $700\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей закалкой. В [47] в качестве исходного материала вместо Li_2CO_3 использован $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, и температура нагрева составила $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Как правило, твердофазный синтез проводят многоступенчато с промежуточной гомогенизацией продуктов [48], например, трехступенчатым отжигом получены LiMeBO_3 ($\text{Me} = \text{Sr, Ba}$) [30]. Исходными реагентами при синтезе LiSrBO_3 выбраны соответствующие Li_2CO_3 , SrCO_3 и H_3BO_3 , в то время как синтез LiBaBO_3 проводили из Li_2CO_3 , BaF_2 , H_3BO_3 . Иногда для предотвращения процессов окисления отжиг проводят в восстановительной атмосфере. Так, в [28] фазы LiSrBO_3 : Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} получали на воздухе, а LiSrBO_3 : Ce^{3+} в восстановительной среде с соотношением H_2 : N_2 (5:95).

Растет число публикаций о синтезе люминофоров, проводимых методами, приводящими к получению материалов, частицы которых обладают наноразмерами. Например, получение α - LiZnBO_3 золь-гель технологией [49]. Известно, что этим методом получают наноразмерные частицы, и процесс заключается в переводе жидкого раствора (гидролиз и поликонденсация) в гель. Авторы работы растворяли стехиометрические соотношения нитрата лития, гексагидрата нитрата цинка (II) и борной кислоты (1:1:1) в пропионовой кислоте. Полученный раствор перемешивали и нагревали при $100\text{ }^\circ\text{C}$ до формирования желтого геля. Гель высушивали, а высохший порошок прокаливали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере. В результате получали частицы бората LiZnBO_3 сферической формы.

Получение мелкодисперсных порошков предложено методом горения в [50–56]. В литературе этот метод в зависимости от условий проведения реакции называют методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [54]. СВС – это автоволновой процесс, самопроизвольно распространяющийся в химически активной среде, когда химическая реакция локализована в зоне горения. Он применяется преимущественно для получения неорганических материалов: порошков, паст, керамики, интерметаллидов, огнеупорных покрытий. Метод СВС отличается от других методов высокими температурами и малым временем

синтеза, возможностью управления процессом, энергетическими затратами и простотой оборудования [54, 55]. К разновидностям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно отнести пирогидролитический синтез, модифицированный твердофазный диффузный метод, метод Печини. Эти методы универсальны и просты, процессы в них протекают быстро и позволяют получать различные виды дисперсных материалов (в том числе и наноразмерных) от простых бинарных соединений до сложных, легированных фаз. Процесс включает самоподдерживающуюся реакцию в гомогенном растворе различных окислителей (например, нитратов металлов) и органических восстановителей (например, мочевины, глицин, гидразин, лимонная кислота и т. д.). Важно, что окисление происходит при отсутствии кислорода из окружающей среды, но за счет топлива в растворе [56–58].

Мелкодисперсный порошок LiMgBO_3 синтезирован методом Печини [51]. Для этого в деионизированной воде отдельно приготавливали растворы нитратов соответствующих металлов и борной кислоты. В гомогенный раствор, полученный после их смешения и обработки ультразвуком, медленно добавляли лимонную кислоту в молярном отношении 1:1 и этиленгликоль в молярном отношении 1:2. Раствор обрабатывали азотной кислотой, выпаривали, получая вязкую полимерную смолу желтого цвета. Смолу высушивали сначала при $200\text{ }^\circ\text{C}$, затем отжигали 2–3 мин. при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Следы примесей, оставшихся при сжигании, удаляли спеканием при $700\text{ }^\circ\text{C}$. В результате получали твердую пенообразную массу черного цвета, отжиг которой при $750\text{ }^\circ\text{C}$ давал наночастицы LiMgBO_3 . В этом процессе лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) и этиленгликоль ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$) использовались в качестве хелатирующих и стабилизирующих агентов и топлива. Горючим агентом и пенообразователем служила азотная кислота (HNO_3). Близкие условия синтеза LiMgBO_3 : Dy^{3+} использованы в работах [51, 52]. В качестве горючего материала может быть использована мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [59]. Исследование морфологии поверхности синтезированного методом горения материала LiMgBO_3 : Dy^{3+} показало, что частицы имеют неправильную форму с размерами в пределах 5–10 мкм [50]. Большое количество трещин, пустот и пор на поверхности авторы связывают с неравномерным расходом массы при горении.

Для получения рассматриваемых боратов также используют модифицированный ме-

тод горения [53, 58–65]. В [53] при получении $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ простая и экономичная во времени технология заключалась в приготовлении смеси из нитратов лития, кальция, тербия и борной кислоты. Нитрат аммония и мочевины использовались как горючие материалы. На рис. 1 представлено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показывающее морфологию поверхности $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ люминофора.

Ввиду инконгруэнтного характера плавления LiMeBO_3 (Me = Zn, Cd) наибольшее распространение получила раствор-расплавная технология выращивания кристаллов. В качестве растворителей используются простые бораты, типа $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, оксид висмута Bi_2O_3 , а также легкоплавкие хлориды, например, LiCl , BaF .

Гидротермальный метод позволяет получать кристаллы LiMeBO_3 , Me = Zn, Cd при невысоких температурах от 250 до 450 °C [66–68].

3. Кристаллические структуры LiMeBO_3 Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd

Кристаллографические характеристики LiMBO_3 , полученные рентгеноструктурным анализом на монокристаллах, приведены в табл. 1. Отметим, что в настоящей работе подробно не обсуждаются структуры LiMeBO_3 с Zn, Cd, так как будут рассмотрены в другой статье.

По данным Норрестама структура LiMgBO_3 , определенная на монокристалле, изотипна

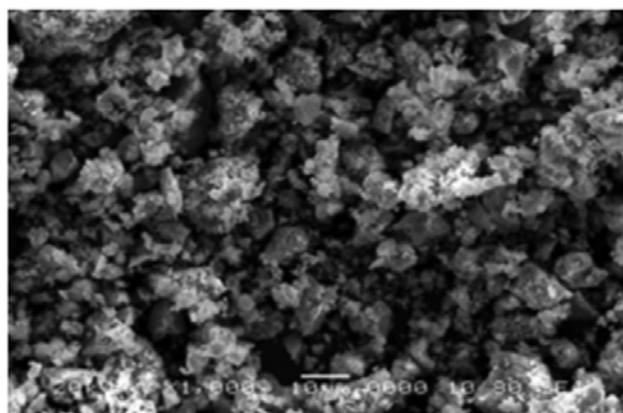


Рис. 1. СЭМ-изображение люминофора $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ [53]

структуре моноклинного $\beta\text{-LiZnBO}_3$ [69]. Соединение кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$. По данным [69] атомы Mg расположены в пятивершинниках с расстояниями Mg–O от 1.97 до 2.12 Å, а атомы Li координируются четырьмя атомами кислорода с длинами связей от 1.88 до 2.33 Å и имеют тригонально-бипирамидальную координацию. Они разупорядочены, смещаясь от среднего положения на 0.3 Å выше и ниже тригональной плоскости.

Двойные бораты LiMBO_3 , M = Sr, Ba кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют один структурный тип [30]. В структурах LiSrBO_3 и LiBaBO_3 атомы M отличаются окружением: $KЧ(\text{Sr}) = 7$, а $KЧ(\text{Ba}) = 9$. Атомы Li координи-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики LiMeBO_3

М	Сингон.	Пр. гр	Параметры решетки, Å			$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Z	Ист.
			a	b	c			
Mg	монокл.	$C2/c$	5.161(1)	8.880(2)	9.911(2)	$\beta = 91.29(2)$	8	[69]
Ca	ромб.	$Pbca$	13.227(13)	6.167(16)	6.0620(6)		8	[31]
Sr	монокл.	$P2_1/n$	6.4800(13)	6.680(15)	6.8400(14)	$\beta = 109.41(3)$	4	[30]
Ba	монокл.	$P2_1/n$	6.372 (1)	7.022(3)	7.058 (1)	$\beta = 113.89(1)$	4	[30]
$\alpha\text{-Zn}$	монокл.	$C2/c$	8.746(2)	5.091(1)	6.129(1)	$\beta = 118.75(13)$	4	[45]
$\alpha\text{-Zn}$	трикл.	$P-1$	5.0915(9)	5.059(1)	6.156(1)	$\alpha = 65.81(1)$ $\beta = 65.56(1)$ $\gamma = 59.77(1)$	8	[44]
$\beta\text{-Zn}$	монокл.	$C2/c$	5.094(1)	8.806(3)	10.374(4)	$\beta = 91.09(3)$	8	[68]
Zn	трикл.	$P-1$	5.0559(15)	6.097(2)	8.0359(18)	$\alpha = 75.75(2)$ $\beta = 89.86(2)$ $\gamma = 89.79(3)$	4	[46]
I – Cd	гекс.	$P-6$	6.324(2)		3.2638(7)		3	[66]
II – Cd	трикл.	$P-1$	6.118 (4)	8.486(3)	5.257(2)	$\alpha = 91.46(3)$ $\beta = 89.64(4)$ $\gamma = 104.85(4)$	4	[67]
Cd	монокл.	$P 2_1/c$	10.4159 (14)	9.005(2)	10.756(2)	$\beta = 92.521(13)$	16	[46]

нированы пятью атомами кислорода и находятся внутри искаженных тригональных бипирамид. Атомы бора имеют КЧ = 3 со средним расстоянием В–О 1.377 Å и углами О–В–О между 118.3(7) и 122.6(7) Å, типичными для плоских $(\text{BO}_3)^{3-}$ -групп. Структуры соединений построены из множества [LiO]- и [MO]- слоев, выделенных в направлении [10-1], атомы бора локализованы между слоями в виде мостиков. В [LiO]-слоях смежные полиэдры LiO_5 образуют димеры, связанные ребрами, при этом каждый димер связывается с четырьмя смежными димерами, формируя двумерные листы, параллельные диагональной плоскости *ac*.

Полиэдры SrO_7 в кристалле LiSrBO_3 описаны как искаженные одношапочные тригональные призмы. В слоях SrO_7 -полиэдры, связываясь вершинами, формируют цепи, простирающиеся вдоль оси *b*. В свою очередь, смежные цепочки связываются кислородными атомами в виде упакованных листов, параллельных плоскости *ac*. Стронций-кислородные листы, [LiO]-слои соединяются атомами кислорода BO_3 -треугольников вдоль направления [101], формируя трехмерный каркас. В кристалле двойного бората LiBaVO_3 BaO_9 полиэдры описываются как искаженные одношапочные квадратные антипризмы. В [BaO]-слоях полиэдры образуют цепи, связываясь общими кислородными вершинами. Как и в структуре LiSrBO_3 , соседние цепи Ba-полиэдров связываясь кислородными атомами, формируют упакованные листы в направлении оси *b*. Листы Ba-полиэдров, [LiO]-слои, простирающиеся в направлении [101], посредством мости-

ковых борокислородных атомов, образуют трехмерный каркас.

Борат LiCaVO_3 кристаллизуется в орторомбической сингонии (пр. гр *Pbca*) [31]. Кристаллическая структура его состоит из чередующихся слоев [LiBO] и [CaO], вытянутых в направлении [100]. В [LiBO]-слоях изолированные $(\text{BO}_3)^{3-}$ -группы распределены вдоль двух направлений [011] и [01-1]. В слоях пятивершинники LiO_5 , связанные общими вершинами, локализуются в направлениях [011] и [0-11], а VO_3 -группы выполняют роль мостиков. Проекция кристаллической структуры LiCaVO_3 в направлениях [001] и [100] показана на рис. 2. Средние расстояния 1.379 Å и углы О–В–О со значениями между 119.19 (11) и 120.62 (8) вполне нормальны для плоских VO_3 -треугольников. Полиэдры CaO_7 формируют искаженные одношапочные тригональные призмы, соединенные ребрами и образующие слои, параллельные плоскости *bc*. Смежные [CaO]-слои связаны плоскими борокислородными треугольниками. Кристаллическая структура LiCaVO_3 отличается от структур трех других соединений щелочноземельных металлов LiMBO_3 , $\text{M} = \text{Mg, Sr, Ba}$, принадлежащих моноклинной сингонии. Если в LiMgBO_3 плоские VO_3 -треугольники параллельны между собой, то в структурах с более крупными щелочными металлами они не параллельны и не перпендикулярны друг другу [31]. В рассматриваемых четырех структурах одинаковым является окружение атома лития, полиэдр которого описан как искаженная тригональная бипирамида.

Структура моноклинного кристалла $\beta\text{-LiZnVO}_3$, выращенного гидротермально, уста-

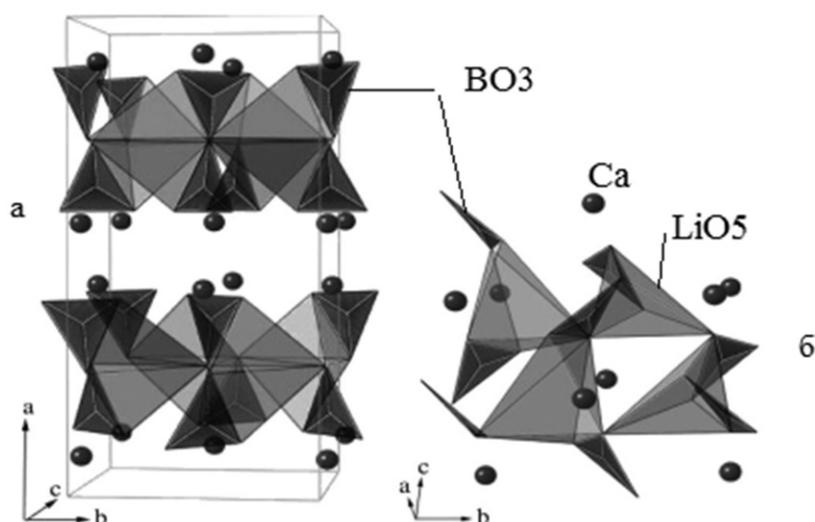


Рис. 2. Структура LiCaVO_3 вдоль [001] (а) и [100] (б) [31]

новлена впервые Бондаревой с соавторами [68]. В работе Чена с соавторами [45] структуру этой модификации называют $\alpha\text{-LiZnBO}_3$. Она кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$, однако параметры решетки кристаллов отличаются. Параметры элементарных ячеек триклинной модификации LiZnBO_3 , найденные в [44, 46], также разнятся. В структуре $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ выделены тетраэдры ZnO_4 , пятивершинники LiO_5 и треугольники BO_3 [45]. Два тетраэдра ZnO_4 , связываясь общими ребрами, образуют Zn_2O_6 – димеры. Каждый димер Zn_2O_6 , соединяясь общими O вершинами с шестью другими, образует трехмерный ZnO-каркас. Каркас содержит шестигранные каналы, занятые атомами Li и треугольные пустоты, занятые атомами бора.

Двойные бораты LiMBO_3 , $\text{M} = \text{Cd, Zn}$ кристаллизуются в 3 полиморфных модификациях, кристаллографические характеристики их даны в табл. 1. Две модификации LiCdBO_3 низкотемпературные (триклинная, гексагональная [α -форма]) и высокотемпературная (β -форма) LiCdBO_3 структурно охарактеризованы. Кристаллические структуры LiZnBO_3 установлены для триклинной и моноклинной модификаций. Из-за сложности получения монокристаллов структура гексагональной низкотемпературной формы до настоящего времени не определена.

Таким образом, кристаллы изоформульных литиевых боратов щелочноземельных металлов LiMBO_3 относятся к низшей категории, для них характерны триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии. Каркасные структуры их образованы полиэдрами крупных металлов, имеющие пустоты занимают борокислородные треугольники, изолированные друг от друга.

3.1. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства LiMeBO_3

Допирование металлами

Для создания новых люминесцентных материалов важное значение имеют ионы Mn^{2+} , на основе которых изготовлены известные зеленые люминофоры [70]. Также активно разрабатываются узкополосные красные люминофоры с областью свечения 620–650 нм для светодиодов теплого белого света. Поскольку положение низшего возбужденного состояния Mn^{2+} сильно зависит от напряженности кристаллического поля, это позволит смещать излучение замещенных центров Mn^{2+} с зеленого на красный цвет. Тетраэдрически координированный ион Mn^{2+} со слабым кристаллическим полем обыч-

но дает зеленое излучение, в то время как октаэдрическая координация Mn^{2+} (сильное кристаллическое поле) дает оранжево-красное излучение [70].

Неорганические материалы, легированные ионами РЗЭ, проявляют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) в видимой и инфракрасной областях спектра. Большинство ионов лантаноидов обладают люминесцентными свойствами, что связано с наличием $f-f$ -переходов [4–10, 62–63, 65, 71]. Интенсивность ФЛ ионов лантаноидов определяется эффективностью заселения возбужденных уровней Ln^{3+} , а также уменьшением вероятности безызлучательных процессов, и существенно зависит от ряда факторов. Для неорганических солей важным фактором для интенсивности ФЛ является симметрия окружения ионов и отсутствие фононного тушения фотолюминесценции. Особенности кристаллического окружения примесного иона РЗЭ оказывают влияние на спектрально-люминесцентные характеристики иона Ln^{3+} в кристалле (положение его энергетических уровней, интенсивность линий в спектрах поглощения и люминесценции) [9, 10, 20, 62, 70–76].

Как показал анализ литературы, изовалентные замещения катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) на Mn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} не приводят к принципиальным изменениям структур LiMeBO_3 боратов. Понятно, что введение в состав бората иона трехвалентного металла нарушает баланс валентностей. Для существования ионных фаз, к которым можно отнести рассматриваемые бораты, необходимо выполнение условий электронейтральности, а именно равенство суммарных положительного и отрицательного зарядов. Для кристаллических фаз с ионным характером связи существуют различные механизмы компенсации зарядов. Рассмотрим наиболее вероятные механизмы гетеро-валентных замещений, применимые к боратам LiMeBO_3 . В случае, когда активатором служит трехвалентный ион РЗЭ, возможно замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных позициях на два разных атома, имеющих такую же суммарную валентность. Например, использование солегирования одновалентным катионом по схеме: $2\text{Me}^{2+} = \text{R}^{3+} + \text{M}^+$

Так, ионы щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) использовались в качестве компенсаторов заряда ионов лантаноидов в ряде работ [13, 14, 28, 32]. Во всех случаях достигалась электронейтральность при сохранении кристаллической структуры. В

отсутствии компенсаторов заряда в структуре ионного кристалла реализуется другой случай, а именно, образование вакансий в катионной подрешетке. Многие авторы фокусируют внимание на изучении функциональных свойств, которые чувствительны к малейшим изменениям структуры. Однако обсуждение этого вопроса и подробная расшифровка структуры выполняются крайне редко. Лишь в единичных работах проведены определение структуры полнопрофильным методом Ритвелда с уточнением заселенностей позиций металлов, найдены корреляции структуры и фотолюминесценции [32, 74]. Результаты расшифровки структуры $\text{LiMgBO}_3 \cdot x\text{Tb}^{3+}$ [74] в согласии с данными [69] показали наличие двух независимых позиций Li, заполненных ~ на 50 %, и одной позиции Mg. В этой структуре тяжелые атомы металлов имеют КЧ = 5 и описаны как тригональные бипирамиды (рис. 3). Координация атомов Li, B, Mg подтверждена снятыми ИК-спектрами фаз. Ионные радиусы Li^+ , Mg^{2+} и Tb^{3+} для КЧ = 6 составляют 0.76, 0.72 и 0.92 Å соответственно. На основании ионных радиусов и разности зарядов между легирующей примесью и ионами металла было предположено, что Tb^{3+} может занимать как Mg^{2+} , так и Li^+ положения в структуре. Тем не менее, уточнение занятости позиций указывали на смешивание катионов с предпочтением позиций Mg^{2+} над позициями Li^+ в решетке LiMgBO_3 . Поскольку разница в радиусах Mg^{2+} и Tb^{3+} превышает разницу в радиусах Tb^{3+} и Li^+ , то велика вероятность перехода Tb^{3+} в позиции Li^+ . Тогда разница в их зарядах составит +2, и создадутся новые катионные вакансии отрицательного заряда, необходимые для баланса зарядов. Для исследования локального окружения Tb^{3+} измерялись времена жизни фотолюминесценции. Авторами получены два разных значения времени жизни, указывающие на два локальных окружения Tb^{3+} . Предполагалось двойное существование Tb^{3+} в решетке: либо в двух разных узлах, либо в одном и том же узле, но с разным окружением дефектов. Так как $f-f$ переходы Tb^{3+} запрещены по спину и четности, то становятся разрешенными в асимметричном положении, т. е. короткое время жизни может быть связано с тем, что Tb^{3+} занимает искаженные позиции Li^+ . Доля короткоживущей компоненты составляет всего 8 % и свидетельствует о малой вероятности такого варианта. Напротив, долгоживущий компонент, составляющий 92 %, должен быть обусловлен большим содержанием Tb^{3+} в симметричном положении Mg^{2+} . Максимальная

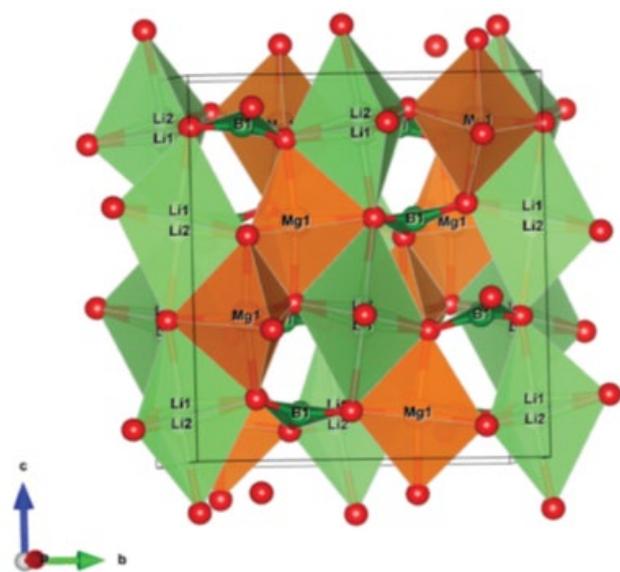


Рис. 3. Структура LiMgBO_3 [74]

интенсивность пика магнитного дипольного перехода при 545 нм в спектрах излучения всех фаз $\text{LiMgBO}_3 \cdot x\text{Tb}^{3+}$ подтверждает, что Tb^{3+} заселяют симметричную позицию Mg^{2+} , поскольку линия электрического дипольного перехода допускается только в случае асимметричного положения. Таким образом, два разных значения времени жизни ФЛ могут быть обусловлены двумя ионами Tb^{3+} , расположенными в кристаллографически идентичных позициях Mg^{2+} , но с разными дефектными центрами, их окружающими. По [75] некоторые дефектные центры могут действовать как электронные ловушки, увеличивая время жизни, а другие обеспечивают безызлучательные пути к возбужденному состоянию, уменьшая значение времени жизни. Расстояния между такими дефектными центрами и узлами решетки оказывают влияние на возбужденные состояния [76]. Так, короткоживущая компонента ФЛ может находиться вблизи дефектных центров, в то время как долгоживущая – далеко от них. Авторы [74] отмечают, что величины короткоживущих и долгоживущих компонент фотолюминесценции зависят от концентрации допанта, которая определяет величину дисбаланса заряда в исходной матрице.

Об образовании катионных вакансий для компенсации заряда сообщено в [32] при изучении люминесценции твердых растворов $\text{LiSrBO}_3 \cdot \text{Dy}^{3+}$, Tm^{3+} , Eu^{3+} . Авторы подчеркивают, что основное внимание в работе уделяется поведению фаз при передаче энергии и настройке цвета, при этом игнорировалось влияние

концентрации допантов на LSBO. Однако определены 4 структуры порошков LiSrBO_3 , легированных каждым из указанных катионов РЗЭ и тремя одновременно, приведены координаты атомов, их изотропные тепловые параметры. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллические структуры уточнены в пр. гр. $P2_1/c$ [32] и имеют приемлемые факторы расходимости. Однако согласно структурной расшифровке монокристалла чистого нелегированного соединения, борат LiSrBO_3 кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ [30]. Авторы дают ссылку на эту работу, но никак не обсуждают этот вопрос. Указано, что катионы допантов занимают положения Sr^{2+} . Очевидно, что легирование ионами РЗЭ приводит к заметному искажению структуры исходной матрицы, ее перестройке, вызванной компенсацией зарядов при образовании новых фаз. Перестройка структуры выражена в изменении симметрии кристаллов, приводящей к переходу пр. гр. $P2_1/n \rightarrow P2_1/c$. Косвенным подтверждением результатов определения структуры служат спектры излучения фаз. Так, в спектре излучения, возбуждаемом при 350 нм, присутствуют полосы на 490 нм (отвечающие переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ионов Dy^{3+}) и наиболее интенсивная на 576 нм (электрический дипольный переход ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, разрешенный в случае нахождения Dy^{3+} в локальном положении вне центра инверсии). Это свидетельствует о том, что ионы Dy^{3+} занимают позиции, удаленные от центра инверсии в пр. гр. $P2_1/c$. Такие же результаты получены в работе и для других ионов РЗЭ.

Данные [32, 74] дополнительно подтверждают, что люминесценция является структурно-чувствительным методом, эффективным для характеристики особенностей кристаллического строения изучаемых фаз.

Известно, что ионы Eu^{3+} или Eu^{2+} при введении в решетки различных матриц превосходно излучают в синей и красной областях видимого света и активно используются для разработки различных светоизлучающих устройств [8, 63, 70]. Спектры фотолюминесценции $\text{LiMgBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ исследованы Лян с соавторами [25]. При возбуждении ближним ультрафиолетом (УФ) (395 нм) и видимым светом (466 нм) исследуемый образец показал интенсивное красное свечение с $\lambda = 615$ нм, что соответствует вынужденному электрическому дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} . При совместном легировании образца $\text{LiMgBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ сенсibilизатором (ионы Bi^{3+}) поглощающая способность пе-

реходов ${}^7F_0 \rightarrow L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ увеличивается. Авторы связывают рост интенсивности люминесценции образца $\text{LiMg}_{0.75-y}\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}_{0.25}, \text{Bi}^{3+}_y$ с передачей энергии $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Основным механизмом передачи энергии в образце указано квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Авторы рассматривают оба новых люминофора как материалы для накачки в ближнем УФ-диапазоне спектра.

Ионы Dy^{3+} дают полосы излучения в синей (~480 нм) и желтой (~570 нм) областях спектра, соответствующие переходам: магнитно-дипольному ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и гиперчувствительному электрическому дипольному ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. Причем, на интенсивность желтого свечения сильно влияет кислородное окружение иона, создавая кристаллическое поле решетки-хозяина и радиальный интеграл $4f$ - и $5d$ -электронов [60].

Белый свет может быть получен путем изменения соотношения интенсивностей желтого и синего (Y/B) свечения [1–5, 70]. При возбуждении в ближнем УФ-диапазоне люминофор излучает интенсивное синее, желтое свечения и слабую красную полосу при 484, 573 и 669 нм, соответственно приписанные переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$ ионов Dy^{3+} . Ширина запрещенной зоны и средний размер кристаллов материала приблизительно равны 5.4 эВ и 35 нм соответственно. Координаты цветности CIE для фосфора $\text{LiMgBO}_3: 0.02\text{Dy}^{3+}$ лежат в белой области, хотя и далеки от идеального значения белого света (0.333, 0.333) (см. табл. 2).

3.2. Термолюминесценция

Все фосфоры показывают различную термолюминесцентную (ТЛ) реакцию на тип воздействия (рентгеновские-, гамма-, ультрафиолетовые лучи, тяжелые ионы) из-за неодинакового распределения доз при различных облучениях [77]. Эффективность люминесценции и послесвечения зависит также от способа приготовления материала, химического состава и размера частиц [71, 77, 78].

Дозиметрические исследования $\text{LiMgBO}_3: \text{Dy}^{3+}$ при воздействии рентгеном [50], гамма-лучами и тяжелыми ионами углерода C^{+5} [52], гамма-излучением и тяжелыми ионами серебра Ag^{9+} с энергией 120 МэВ выполнены в работе [79].

В [50] изучена связь между откликом ТЛ и количеством поглощенной дозы нескольких образцов. Авторы сравнивали кривые термолюминесценции $\text{LiMgBO}_3: \text{Dy}^{3+}$ и коммерческого TLD–100, облученных дозой 5 Гр. Установлено, что кривая свечения материала имеет простую симметрич-

Таблица 2. Координаты цветности и длина волны возбуждения в боратах LiMeBO₃

Материал	Координаты цветности (x, y)	$\lambda_{\text{возб}}$ (нм)	Цвет	Источник
LiMgBO ₃ :0.02Er ³⁺ ,0.08Yb ³⁺	(0.6080, 0.3914)	980	оранжевый	[65]
LiMgBO ₃ : 0.02Dy ³⁺	(0.45, 0.46)	348	белый	[60]
LiMgBO ₃ : 0.01Tb ³⁺	(0.32, 0.50)	235	зеленый	[74]
LiMgBO ₃ : 0.04Tb ³⁺	(0.29, 0.53)			
LiMgBO ₃ : 0.06Tb ³⁺	(0.39, 0.52)			
LiCaBO ₃ : 0.02Dy ³⁺	(0.35, 0.39)	351	белый	[98]
LiCaBO ₃ : 0.03Dy ³⁺	(0.35, 0.39)	351		
LiCaBO ₃ : 0.005Tb ³⁺	(0.28, 0.71)	240	зеленый	[53]
LiSr _{0.995} BO ₃ :0.005Ce ³⁺	(0.196, 0.242)	337	синий	[95]
LiSr _{0.955} BO ₃ :0.005Ce ³⁺ ,0.04 Tb ³⁺	(0.217, 0.282)			
LiSr _{0.915} BO ₃ :0.005Ce ³⁺ ,0.08 Tb ³⁺	(0.301, 0.412)			
LiSr _{0.875} BO ₃ :0.005Ce ³⁺ ,0.12 Tb ³⁺	(0.326, 0.423)			
LiBaBO ₃ :0.05 Ce ³⁺ /0.02Mn ²⁺	(0.358, 0.251)	345	белый	[34]
LiBaBO ₃ :0,02Er ³⁺ , 0,08Yb ³⁺	(0.6060, 0.3914)	980	оранжевый	[92]
LiBa _{0.98} BO ₃ : 0.02Eu ³⁺	(0.368, 0.378)	354	белый	[7]
LiBa _{0.975} BO ₃ : 0.025Eu ³⁺	(0.376, 0.366)			

ную форму ~ 154 °C и согласно метода формы пика [80, 81] подчиняется кинетике 1 порядка. Интенсивность свечения составляет примерно половину величины ТЛ коммерческого TLД–100. Полученная линейная зависимость в широком диапазоне доз 0.5–25 Гр свидетельствует о хорошем качестве термолюминесцентного материала. Недостатком его является снижение интенсивности люминесценции с течением времени.

На рис. 4 приведены кривые термовысвечивания для различных концентраций Dy³⁺ в люминофоре LiMgBO₃:Dy³⁺ [52]. Кинетические параметры приведены в табл. 3. Изучение фединга образцов проводили соответствующим облучением и выдержкой в темноте в течение 27 дней (рис. 5). После экспозиции образцов для γ -лучей и углеродных лучей фединг в течение первых 3 дней составлял приблизительно 30 %. На пятый

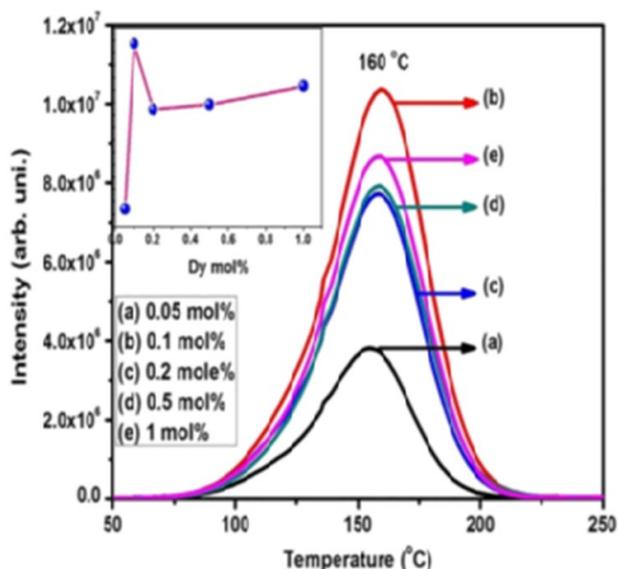


Рис. 4. Кривые термовысвечивания для различных концентраций Dy³⁺ в люминофоре LiMgBO₃:Dy³⁺ согласно [52]

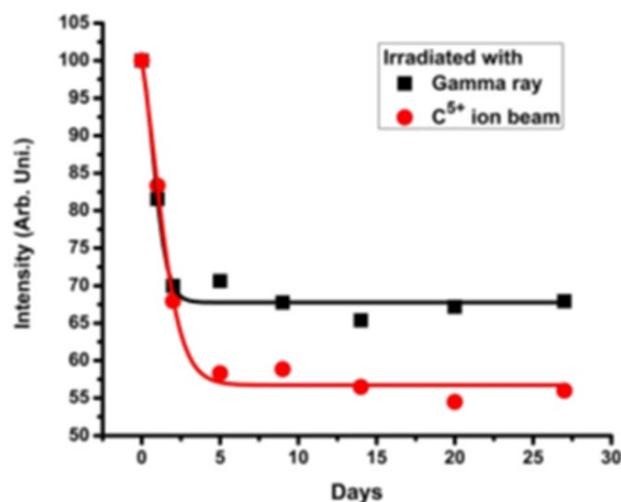


Рис. 5. Фединг синтезированного LiMgBO₃:Dy³⁺ при воздействии γ -излучения и пучка C⁵⁺ по [52]

Таблица 3. Кинетические параметры в боратах LiMeBO_3 , облученных γ -излучением

Материал	Метод расчета	№ пика	Порядок кинетики	Энергия активации, E (эВ)	S (с^{-1})	Источник
$\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	1.38	0.997	$1.31 \cdot 10^{11}$	[52]
	Вариации скоростей нагрева		1.35	1.003		
$\text{LiMgBO}_3:0.04\text{Tb}^{3+}$	Форма пика		1.1	0.92 ± 0.01	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^9$	[74]
	Вариации скоростей нагрева			1.01	$1.02 \cdot 10^{10}$	
$\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	2	1.26	$3.09 \cdot 10^{16}$	[79]
		2			$3.88 \cdot 10^{11}$	
$\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	1.9	1.075	$2.71 \cdot 10^{12}$	[62]
		2	1.8	0.536	$3.173 \cdot 10^5$	
$\text{LiCaBO}_3:0.01\text{Ce}^{3+}$	Форма пика	1	2	0.655	$1.00 \cdot 10^7$	[33]
		2	1.76	1.448	$1.215 \cdot 10^{15}$	
		3		1.515	$7.506 \cdot 10^{11}$	
$\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Tm}^{3+}$	Форма пика	1	1.26	0.63	$2.62 \cdot 10^7$	[101]
		2	2	0.96	$5.85 \cdot 10^9$	

день для образца, подвергнутого воздействию C^{5+} лучей, фединг составил уже 42 %. Образец $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$, облученный γ -лучами, показал линейную зависимость ТЛ от величины поглощенной дозы в диапазоне от 10 Гр до 1 кГр. Образцы, облученные C^{5+} , также проявили линейную зависимость термолюминесценции от плотности тока в диапазоне $2 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11}$ ионов/ см^2 .

В [79] образцы $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$, подвергались воздействию γ -излучения 0.01–5 кГр и быстрыми Ag^{9+} с содержанием ионов в диапазоне $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13}$ см^{-2} . Кривые свечения снимали при различных скоростях нагрева и анализировали методом Чена [80]. Установлено, что свечение образцов, подвергшихся воздействию ионов, начинались с более низкой температуры (390 К) по сравнению со свечением образцов, облученных γ -лучами (396 К). Авторами сделан вывод о пригодности материала $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ для γ -радиодозиметрии. Напротив, материал, облученный тяжелыми ионами серебра, не пригоден для дозиметрических приложений, так как поглощенная доза претерпевает смещение даже при комнатной температуре, неизбежно приводя к федингу.

Термолюминесцентные свойства поликристаллических люминофоров LiCaBO_3 легированных РЗЭ, изучены в работах [6, 61, 82]. Образцы $\text{LiCaBO}_3:\text{Tm}^{3+}$ показали максимальную ТЛ-чувствительность с благоприятной формой кривой свечения [61]. Кривая термовысвечивания

образца $\text{LiCaBO}_3:\text{Tm}^{3+}$, облученного γ -лучами, содержала 2 пика при 230 и 430 °С, причем интенсивность второго пика свечения почти втрое превысила интенсивность первого. Оба пика показали почти линейную зависимость интенсивности на поглощенную дозу вплоть до значения 103 Гр. Отмечено, что чувствительность термолюминесценции фосфора к гамма-излучению примерно в восемь раз выше, чем у TLD-100.

Исследование термолюминесценции LiCaBO_3 , активированного ионами диспрозия и церия, при воздействии γ -квантов и пучка ионов углерода C^{5+} выполнено в [62]. Оба люминофора показали хорошую чувствительность ТЛ к дозе облучения γ -квантами в диапазоне 0.4–3.1 рад с использованием источника ^{137}Cs . Интенсивность ТЛ усиливалась с увеличением содержания ионов Dy^{3+} в матрице LiCaBO_3 и была максимальной при концентрации 0.5 мол. % Dy^{3+} . Максимальная интенсивность ТЛ второго образца отвечала содержанию ионов $\text{Ce}^{3+} - 1$ мол. %. После 20 дней выдержки фединг для обоих материалов составлял в среднем от 3 до 14 %. В образцах, обработанных пучком ионов C^{5+} , наблюдали снижение интенсивности с повышением плотности энергии.

В [83] кривые термовысвечивания материала $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ содержали один максимум при 240 °С, показывая стабильность и незначительный фединг.

Изучение ТЛ люминофоров, подвергшихся разным типам облучений, необходимо для определения областей их возможного применения. В частности, дозиметрия излучения тяжелыми заряженными частицами или тяжелыми ионами находится в центре внимания исследований из-за важных приложений в медицине (лечение рака и опухолей).

Поиск материалов для нейтронной дозиметрии имеет первостепенное значение, так как оно проявляет самую высокую относительную биологическую эффективность (ОБЭ) по сравнению с другими типами излучений.

В работе [74] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) идентифицированы различные дефектные центры, вызванные воздействием нейтронов и гамма-облучения. Времена жизни нейтронно-облученной ФЛ материалов хорошо коррелировали с пиками свечения ФЛ и их относительным вкладом. Для понимания кинетики протекающих процессов разными методами рассчитаны параметры ловушек. В отличие от эталона LiF:Mg,Ti нейтронно-гамма лучевая термолюминесценция $\text{LiMgBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ показала простую кривую свечения. Чувствительность ТЛ к нейтронам и способность разделения дозы у $\text{LiMgBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ оказались в 2.2 и 4.5 раза выше, чем у стандартного материала (рис. 6). Кроме того, ТЛ-отклик демонстрирует превосходную линейность до дозы нейтронов 105 мЗв. Примечательно, что затухание ТЛ-сигнала составляет < 10 % при 90 днях хранения. Согласно спектрам диффузного отражения зеленый люминофор обладает широкой запрещенной зоной (6.3 эВ), высокоэффективен и близок к тканевому эквиваленту. Координаты цветности CIE фосфоров $\text{LiMgBO}_3:\text{xTb}^{3+}$ даны в табл. 2. По мнению авторов [74], полученные характеристики соответствуют критериям практического применения материала, который может стать достойной альтернативой существующему дозиметру LiF:Mg,Ti для нейтронной дозиметрии персонала.

3.3. Ап-конверсия (АСЛ-антистоксовая люминесценция)

По правилу Стокса, длина волны фотолюминесценции должна быть больше длины волны возбуждения за счет передачи части поглощенной энергии возбуждающего света [20]. Поэтому люминесценция, возникающая в видимой области спектра под действием инфракрасного возбуждающего излучения, носит название

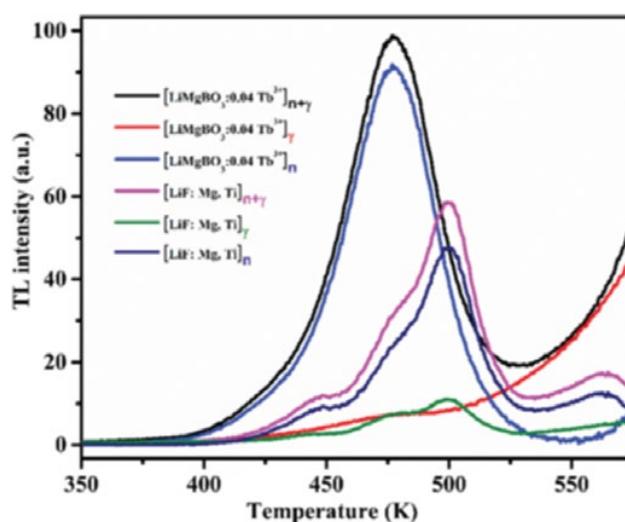


Рис. 6. Сравнение кривых свечения ТЛ $\text{LiMgBO}_3:0.04\text{Tb}^{3+}$ и LiF:Mg,Ti [74]

«антистоксовой». Сведения об антистоксовой люминесценции (АСЛ) появились после исследования фторидов бария, легированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} [84]. Другое ее название, известное из литературы, ап-конверсия, что дословно означает «конверсия частоты вверх». Ап-конверсия включает процессы возбуждения и люминесценции в системах, содержащих несколько энергетических уровней. Она наблюдается у ионов РЗЭ благодаря незаполненной внутренней 4f-оболочке, экранированной от внешних оболочек и имеющей уникальную энергетическую структуру уровней [20, 72, 73, 85, 86]. Выделяются три основных механизма АСЛ: 1) поглощение в основном состоянии; 2) последующее поглощение в возбужденном состоянии; 3) поглощение в основном состоянии и передача энергии другому иону. При этом сенситизатором называется ион, отдающий энергию, а ион, получающий энергию – активатором. Явление ап-конверсии наиболее ярко проявляется при правильном выборе исходной матрицы, обладающей низкой энергией фотонов [20, 72, 73]. При формировании АСЛ происходят поглощение возбуждающего света, излучательные и безызлучательные процессы, а также процесс передачи энергии.

Рассмотрим процессы резонансной безызлучательной передачи энергии и безызлучательную передачу фотонов. Энергия может передаваться от сенситизатора (S) к активатору (A), если расстояния между ними достаточно близки, а энергии возбуждения их почти равны. При этом A переходит из своего основного состояния

в возбужденное состояние прежде, чем S испускает фотоны (рис. 7) [86]. В безызлучательной передаче фотонов S → A имеется разница энергий и для передачи фотонов необходим процесс передачи энергии для ее покрытия. Условием резонансной передачи энергии является перекрытие спектра излучения сенсбилизатора и спектра поглощения активатора. На рис. 8 показана схема энергетических уровней ионов Yb³⁺ и Er³⁺, поясняющая механизм сенсбилизации люминесценции и возникновение свечения при возбуждении ИК-излучением. Ион Yb³⁺, поглощая квант ИК-излучения в области 980 нм, переходит в возбужденное состояние ²F_{5/2}. При резонансной передаче энергии иону Er³⁺, последний также переходит в возбужденное состояние ²I_{11/2}, а сенсбилизатор возвращается в основное состояние ²F_{7/2}. После передачи активатору энергии второго кванта он переходит на более высокий уровень ⁴F_{7/2}. Переход в ионе Er³⁺ в более возбужденное состояние ⁴I_{11/2} → ⁴F_{7/2} также резонирует с переходом в ионе Yb³⁺ (980 нм). Потеряв часть энергии в виде фотонов, возбужденный ион Er³⁺ переходит сначала на излучательный уровень ⁴S_{3/2}, а затем - в основное состояние, испуская квант с энергией почти вдвое большей энергии квантов возбуждения. Солегирирование ионами Yb³⁺- Er³⁺ позволяет получить синее (²H_{9/2} → ⁴I_{15/2}), зеленое (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} и ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) и красное излучения (⁴F_{9/2} → ²I_{15/2}) [20, 87, 88], которые можно объяснить с помощью рассмотренного механизма.

Имеются сведения о введении ионов Yb³⁺ как дополнительной примеси (сенсбилизатор) в матрицы, активированные ионами Er³⁺ [89]. Со-

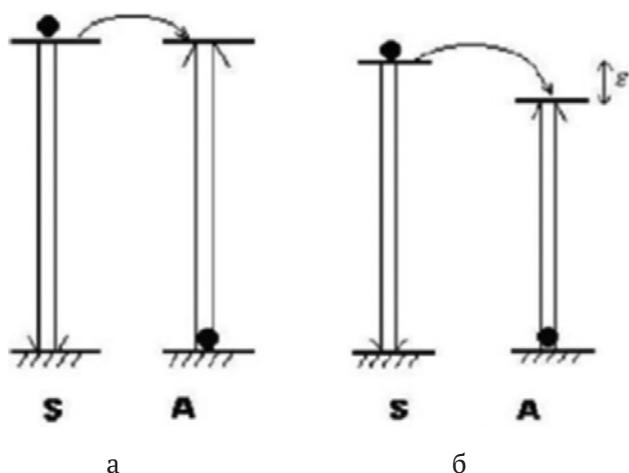


Рис. 7. Процессы передачи энергии между ионами сенсбилизатора (S) и активатора (A): (а) резонансная безызлучательная передача энергии; (б) безызлучательная передача фотонов [85]

общалось, что люминесцентные свойства таких материалов могут быть улучшены за счет резонансного переноса энергии от Yb³⁺ к Er³⁺ при поглощении фотона с длиной волны λ = 980 нм [90].

Ап-конверсионные материалы, активированные редкоземельными ионами, широко используются от медицины до солнечной энергетики. Это материалы твердотельных лазеров, биологических сенсоров, визуализаторов лазерного излучения, солнечных батарей и т. д. [86–91].

Изучено явление ап-конверсии в образцах LiMgBO₃ с фиксированной концентрацией ионов Er³⁺ и Yb³⁺ [65]. Спектр поглощения фазы LiMgBO₃:0.02 Er³⁺, 0.08 Yb³⁺ показал широкую полосу с максимумом интенсивности в области 820–1080 нм при λ = 980 нм (резонансные переходы ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} в Er³⁺ и ²F_{7/2} → ²F_{5/2} в Yb³⁺). Также наблюдались два пика с длинами волн 545 и 656 нм, которые соответствуют переходам ⁴I_{15/2} → ⁴S_{3/2} и ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2} в ионах Er³⁺. Ап-конверсионные спектры фосфора показали эмиссию Er³⁺ в диапазоне (590 и 596 нм) из-за смешанных пере-

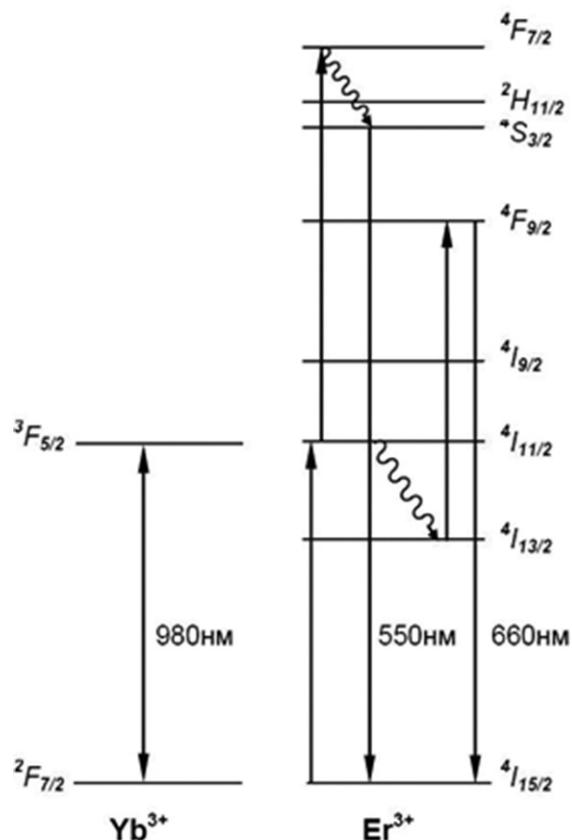


Рис. 8. Схема энергетических уровней ионов Yb³⁺ и Er³⁺ [20]

ходов от ${}^4F_{9/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ к ${}^4I_{15/2}$. В [92, 93] исследованы ап-конверсионные эмиссионные свойства боратов LiBaVO_3 и LiSrVO_3 , легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} с фиксированной концентрацией. Синтезированные материалы излучают свет в видимой области после возбуждения в инфракрасной области. Фосфоры $\text{LiBaVO}_3:0.02\text{Er}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$ и $\text{LiSrVO}_3:0.02\text{Er}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$ показали линии поглощения в инфракрасной области, 820–1080 нм и при 545 нм, 656 нм соответственно. Спектры ап-конверсии люминофоров дают стойкую эмиссию в ионах Er^{3+} (590 и 596 нм) из-за смешанных переходов от ${}^4F_{9/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ к ${}^4I_{15/2}$. Интенсивное излучение с повышением частоты в этих кристаллофосфорах может быть полезным в различных областях современной светотехники.

Для настройки цветов или повышения интенсивности излучения ионы тяжелых металлов, например, Mn^{2+} , V^{3+} , легируют совместно с ионами РЗЭ [25, 94]. Ионы V^{3+} как соактиватор могут выступать в роли первичного энергетического центра возбуждения и безызлучательно передавать свою энергию для усиления интенсивности излучения другого иона-допанта, т. е. играть роль сенсбилизатора [63].

Перестраиваемая люминесценция ряда образцов $\text{LiBaVO}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ изучена Ли с соавторами [34]. Авторы ожидали переноса энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ на основании перекрывания спектра излучения $\text{LiBaVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и спектра поглощения $\text{LiBaVO}_3:\text{Mn}^{2+}$. Подтверждено, что безызлучательный процесс передачи энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ можно описать обменным взаимодействием, реабсорбцией излучения и многополярным взаимодействием. При содержании 5 мол. % ионов Ce^{3+} интенсивность свечения боратов постепенно падала с ростом концентрации ионов Mn^{2+} , что объясняется повышением эффективности передачи энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Цвет свечения люминофоров $\text{LiBaVO}_3:5 \text{ мол. \% } \text{Ce}^{3+}/y \text{ мол. \% } \text{Mn}^{2+}$ ($y = 0, 1, 2, 3, 4$ и 5) менялся с синего на оранжевый. Отмечено, что материал состава $\text{LiBaVO}_3:5 \text{ мол. \% } \text{Ce}^{3+}/2 \text{ мол. \% } \text{Mn}^{2+}$ имеет свечение близкое белому свету. Ранее двойное синее и оранжевое излучение, которое является результатом переходов $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} и запрещенного перехода в ионах Mn^{2+} обнаружено в $\text{LiCaVO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [94]. Процесс передачи энергии от $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ отнесен к резонансному типу и имеет диполь-дипольный ($d-d$) механизм с критическим расстоянием около 4.1 Å. Благодаря сильным полосам возбуждения в интервале 325–375 нм изученные люминофоры с двой-

ным излучением могут найти применение в светоизлучающих диодах (LED) ближнего УФ-излучения. Такой же механизм передачи энергии обнаружен в поликристаллах $\text{LiSrVO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ [95].

Фотолюминесцентные, структурные и оптические свойства люминофоров LiBaVO_3 , легированных ионами Eu^{3+} , а также солегирированные ионами V^{3+} исследованы Лефотто с сотрудниками [7]. Изучен механизм передачи энергии $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Материалы показали перестраиваемое излучение, основанное на одновременном широкополосном излучении на длине волны 593 нм и узкополосном излучении, связанными с переходами $f-d$ и $f-f$ Eu^{2+} и Eu^{3+} соответственно. По результатам исследования часть ионов Eu^{3+} восстановилась до Eu^{2+} . В образцах наблюдалось зеленовато-голубое (493 нм) и красное (613 нм) свечения, которые отнесены к излучению ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} . Солегирирование ионами V^{3+} значительно увеличивает интенсивность узкополосного излучения Eu^{3+} , максимум которого расположен на длине волны 613 нм. Узкополосное излучение на 613 нм зависит от концентрации соактиватора, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии от ионов V^{3+} к ионам Eu^{3+} . Цветовые координаты по (CIE) даны в табл. 2.

3.4. Фотолюминесцентные свойства

LiCaVO_3

Спектры возбуждения и эмиссии материалов $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$ изучены в работах [6, 14, 53, 83]. Исследование влияния внедренных ионов (Li^+ , Na^+ , K^+) на интенсивность эмиссии $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$ показало, что она максимальна для ионов Li^+ (4 мол. %) [14]. С результатами [14] согласуются данные работы [83], в которой наблюдалась максимальная зеленая эмиссия $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$ на длине волны 545 нм. При возбуждении УФ с $\lambda_{\text{изл}} = 254$ нм в спектре излучения обнаружены 4 четкие полосы на длинах волн 486, 545, 590 и 622 нм, соответствующие типичным излучательным переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ионов Tb^{3+} . Среди эмиссионных линий доминирующая эмиссия наблюдается при 547 нм, что соответствует переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Линия излучения ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ является сильнейшей почти во всех кристаллических матрицах, когда содержание Tb^{3+} составляет от нескольких мольных процентов или выше [53]. Спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции подробно изучены в $\text{LiCa}_{1-x}\text{VO}_3:x\text{Tb}^{3+}$ с $x = 0.005$. В спектре возбуждения на $\lambda_{\text{изл}} = 547$ нм имеется широкая полоса в интервале 250–300 нм, отвеча-

ющая разрешенным переходам $f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ ионов Tb^{3+} . В [14] интенсивность эмиссии возрастала с увеличением концентрации активных ионов и достигала максимума при 3 мол. % Tb^{3+} . Авторы [6] связывают это с наибольшей вероятностью отнесения этих переходов как к электрическим дипольным, так и магнитно-дипольным индуцированным переходам.

По мнению авторов [53] пик на ~ 240 нм в спектре возбуждения можно легко отнести к разрешенным по спине $4f^8 - 4f^7 5d$ переходам Tb^{3+} , точное положение которых зависит от кристаллического поля решетки. Для $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм интенсивность излучения сначала возрастает с увеличением концентрации активатора и достигает максимума при $x = 0.005$. После этого наблюдается концентрационное тушение, в основном связанное с квадруполь-квадрупольным взаимодействием. Координаты цветности CIE, синтезированного зеленого люминофора $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$, представлены в табл. 2.

По данным спектров возбуждения и излучения фосфоры $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ эффективно возбуждаются ближним УФ (400 нм) и синим светом (470 нм), излучая красный свет [13]. Интенсивность излучения увеличивалась с ростом концентрации Eu^{3+} и достигала максимума при 3 моль. % Eu^{3+} , затем интенсивность снижалась ввиду концентрационного тушения. Согласно теории Декстера [96] механизм концентрационного тушения ионов Eu^{3+} в LiCaBO_3 вызван диполь-дипольным взаимодействием. В [97] люминофоры $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ охарактеризованы с помощью спектров фотолюминесценции. Эмиссионные спектры $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ показали два пика (484 и 577 нм). Максимальную интенсивность излучения проявил образец $\text{LiCaBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}$. Дальнейшее повышение содержания активатора приводит к концентрационному тушению, причем расчетное критическое расстояние между ионами Dy^{3+} составило около 22.76 Å. Как и в [13] красный излучающий люминофор $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ может быть эффективно возбужден ближним УФ-излучением (392 нм). Спектры излучения показали переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($J = 0-2$) с основным свечением на длине волны 614 нм, обусловленным электро-дипольным переходом из за ацентричной точечной группы. Для образца $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ наблюдали концентрационное тушение при 0.2 мол. %, а критическое расстояние составило около 38.93 Å. Критическое расстояние определяется как среднее расстояние между ближайшими ионами Eu^{3+} , связанными пере-

носом энергии. По теории Декстера концентрационное тушение неорганических материалов определяется электрическим многополярным взаимодействием или магнитным дипольным взаимодействием между ионами активатора. Концентрационное тушение $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ фосфора авторы связывают с безызлучательными переходами между ионами Eu^{3+} .

Температурная зависимость фотолюминесценции $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ исследовалась Бекон с соавторами [98]. Время испускания и затухания люминесценции регистрировались в интервале температур 100–480 К. Установлено, что максимальная интенсивность излучения ФЛ наблюдалась при содержании активных ионов Dy^{3+} 2–3 мол. %. Соотношения интенсивности для эмиссии (Y/V) подбирали в зависимости от концентрации ионов Dy^{3+} . Материал $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ обладает превосходной термостойкостью, цвет его лежит в ближней белой области, значения коррелированной первой и общей температуры находятся в интервале 4955–5955 К. Найдено, что квантовый выход люминофора составляет 0.25, а ширина запрещенной зоны – 4.85 эВ. Фотолюминесцентные свойства боратов LiCaBO_3 , допированных разными концентрациями ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} , исследованы при комнатной температуре [99]. Полосы излучения $\text{LiCaBO}_3:\text{Pb}^{2+}$ и $\text{LiCaBO}_3:\text{Bi}^{3+}$ наблюдались при длинах волн 296 нм и 378 нм соответственно. Рассчитанные Стоксовы сдвиги образцов составили для $\text{LiCaBO}_3:\text{Pb}^{2+}$ 3952 nm^{-1} , а для $\text{LiCaBO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 6440 nm^{-1} .

Люминофоры $\text{LiCaBO}_3:\text{Gd}^{3+}$ охарактеризованы с помощью фотолюминесцентной спектроскопии, электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [100]. Введение иона Gd^{3+} в решетку матрицы LiCaBO_3 способствовало появлению узкой полосы УФ-излучения на длине волны 315 нм при возбуждении с $\lambda = 274$ нм. Изучен и описан механизм концентрационного тушения.

LiSrBO_3

Исследование люминесцентных характеристик LiSrBO_3 , активированных ионами РЗЭ, выполнено в работах [28, 29, 32, 101]. Спектры возбуждения и излучения для $\text{LiSrBO}_3:\text{M}$, M = Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} показали эффективное возбуждение с помощью УФ светодиодов и удовлетворительные красные, зеленые и синие характеристики [28].

Авторы [29], сравнивая свои результаты с данными [102], наблюдали отличие в расположении полос возбуждения фотолюминесцен-

ции (ВФЛ) и фотолюминесценции, а также разницу энергий высшего и низшего энергетических уровней. Они связывают различия с разной кристалличностью образцов, с большей ковалентностью связей и высоким расщеплением кристаллического поля. Результаты предварительно изготовленного светодиода показаны на рис. 9. Опытный образец материала изготовлен путем объединения светодиодного чипа 460 нм с боратом $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$. Квантовая эффективность материала $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ значительно уступает таковой для коммерческого красного люминофора (18 % от промышленного). Сделано заключение о необходимости оптимизации содержания Eu^{2+} , его кристалличности и повышения квантовой эффективности для использования нового материала $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$.

Полоса излучения ионов трехвалентного туля с центром около 450 нм совпадает с одной из полос поглощения ионов диспрозия [103, 104]. Поэтому между находящимися в одной матрице ионами Dy^{3+} и Tm^{3+} возможна передача энергии. Ионы Tm^{3+} могут быть добавлены как сенситизатор для повышения интенсивности люминесценции порошков, легированных Dy^{3+} . Бораты LiSrBO_3 совместно легированы Dy^{3+} , Tm^{3+} и Eu^{3+} в [32]. По данным порошковой рентгенографии активные ионы РЗЭ полностью растворяются в решетке хозяина и занимают положения, не совпадающие с центром инверсии. По спектрам возбуждения фосфоры эффективно возбуждаются УФ 350–400 нм. При концентрации легирования $x = 0.03$ происходит концентрационное тушение $\text{LiSrBO}_3:\text{Na}^+, \text{Tm}^{3+}$. Время жизни люминофоров $\text{LiSrBO}_3:0.05\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$; $\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ и $\text{LiSrBO}_3:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$, рассчитанные по кривым распада, составили 0.99, 0.986 и 0.96 мс соответственно. Была исследована композиционно-зависимая люминесценция для образцов $\text{LiSrBO}_3:x(\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+)$. Согласно диаграммам цветности люминофоры могут излучать белый свет от холодного до теплого (см. рис. 10).

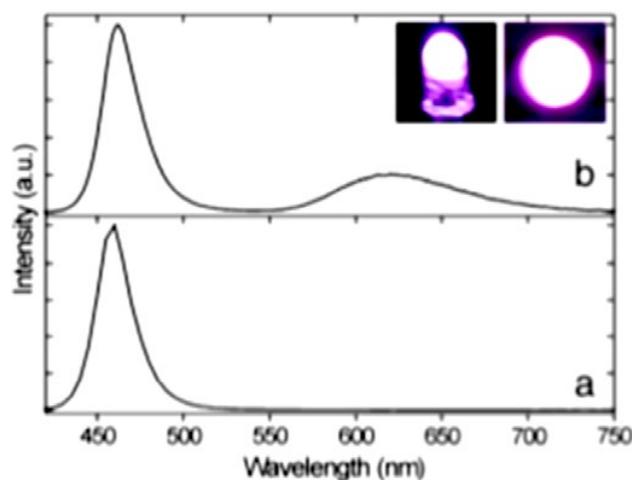


Рис. 9. Спектры излучения (а) светодиода с голым чипом 460 нм и (б) светодиодного чипа 460 нм, объединенного с образцом В [29]

ждаются УФ 350–400 нм. При концентрации легирования $x = 0.03$ происходит концентрационное тушение $\text{LiSrBO}_3:\text{Na}^+, \text{Tm}^{3+}$. Время жизни люминофоров $\text{LiSrBO}_3:0.05\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$; $\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ и $\text{LiSrBO}_3:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$, рассчитанные по кривым распада, составили 0.99, 0.986 и 0.96 мс соответственно. Была исследована композиционно-зависимая люминесценция для образцов $\text{LiSrBO}_3:x(\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+)$. Согласно диаграммам цветности люминофоры могут излучать белый свет от холодного до теплого (см. рис. 10).

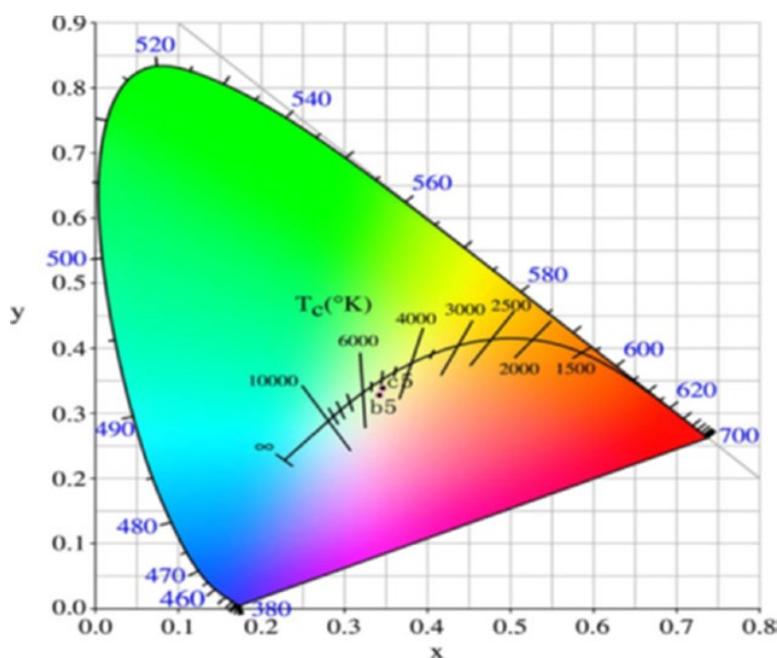


Рис. 10. Коррелированная диаграмма цветовой температуры для $\text{LSBO}:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}, 0.03\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LSBO}:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}, 0.03\text{Eu}^{3+}$, возбужденного при 380 нм [32]

В [8] при воздействии УФ излучением (221 нм) и низковольтным электронным лучом (2 КэВ, 12 мА/см²) на борат $\text{LiSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ наблюдали сильную эмиссию на длине волны 601 нм, соответствующую переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow H_{7/2}$ ионов Sm^{3+} . При длительной бомбардировке электронами с низкой энергией наблюдалась стабильная эмиссия катодолюминесценции (КЛ), проявляющаяся после дозы электронов 100 Кл/см². До и после дозы 300 Кл/см² электронов изменялись форма спектров эмиссии Оже-электронов и сдвиг их энергии для атомов бора и стронция в структуре материала $\text{LiSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$. Сделано предположение о новых поверхностных химических веществах, образовавшихся во время бомбардировки электронным лучом и отвечающих за стабильность катодолюминесценции в новом оранжево-красном фосфоре.

LiBaBO₃

Анализ спектров возбуждения и излучения $\text{LiBaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ показал, что материал эффективно возбуждается ультрафиолетовым (УФ) светом и демонстрирует удовлетворительные характеристики красного света (597 нм), легко вписываясь в УФ-светодиодный чип [105]. Интенсивность излучения люминофора $\text{LiBaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ растет с повышением содержания ионов Sm^{3+} до 3 мол. %, после чего происходит концентрационное тушение. Механизм тушения связан с $d-d$ взаимодействием по теории Декстера. Интенсивность свечения материалов усиливается за счет компенсации легирующего заряда щелочных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , причем она выше при легировании ионами Li^+ , чем Na^+ и K^+ [105, 13, 14, 28].

Мэн с соавторами [106] исследовали оптические свойства бората LiBaBO_3 , легированного Eu^{2+} , в температурном режиме от 10 до 525 К. В спектрах возбуждения содержатся широкие полосы на длинах волн от 220 до 450 нм. Широкая полоса излучения с максимумом около 485 нм, наблюдаемая при комнатной температуре, приписана переходу $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ионов Eu^{2+} . Интенсивность излучения незаметно снижается при температурах ниже комнатной, однако резко падает при более высоких температурах. Рассчитанный Стоксов сдвиг составил 0.52 эВ.

LiZnBO₃

Ван с сотрудниками [48] исследовали борат $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$, ожидая замещение ионов Zn^{2+} в тетраэдре на ионы Mn^{2+} . Присутствие ионов Mn^{2+} в матрице $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ подтверждено спектрами ЭПР. В спектрах отражения света всех легиро-

ванных образцов обнаружены сильные узкие полосы поглощения в интервале 400–450 нм. При возбуждении с длиной волны 431 нм наблюдалась аномальная красная эмиссионная полоса в интервале 550–800 нм, обусловленная сильным кристаллическим полем, вызванным искаженным тетраэдром. Спектры излучения содержали широкую полосу красного излучения с максимумом при 647 нм для всех легированных образцов независимо от длины волны возбуждения и концентрации Mn^{2+} . Для тетраэдрически координированного Mn^{2+} в $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ красное излучение является аномальным. Авторы связывают его с дальнейшим расщеплением d -уровня Mn^{2+} при переходе из возбужденного состояния в основное ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. При концентрации $x = 7$ мол. % Mn^{2+} наблюдалось тушение люминесценции. Рассчитанная координата цветности люминофора (0.66, 0.34) очень близка к стандартному красному цвету (0.66, 0.33).

Оптические свойства оранжево-красного люминофора $\text{LiZnBO}_3:\text{Sm}^{3+}$, полученного сжиганием раствора, исследованы методами фотолюминесцентной и ультрафиолетово-видимой спектроскопии [107]. В спектре излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 401$ нм зарегистрированы пики при 565, 602 и 648 нм, отнесенные к электрическим дипольным переходам. Ширина запрещенной зоны материала, рассчитанная по спектру диффузного отражения, составила 5.8 эВ. Сделан вывод о возможном применении настоящего люминофора в светодиодах ближнего УФ-излучения.

4. Заключение

Анализ литературы, посвященной получению боратов LiMeBO_3 (Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd), показал разнообразие возможных методов синтеза. Поликристаллические бораты получают традиционно высокотемпературными твердофазными реакциями. Исходными веществами служат соответствующие нитраты или карбонаты. Иногда для легирования образцов ионами РЗЭ используют восстановительную атмосферу во избежание возможного окисления ионов с переменной валентностью при повышенных температурах. Наряду с традиционным твердофазным методом получили распространение такие методы, как СВС и его модификации. Эти относительно новые методы, основанные на реакции горения, требуют реагентов, способствующих прохождению самоподдерживающейся экзотермической реакции. Обычно это доступные материалы, такие как мочевины и нитрат аммо-

ния в качестве топлива и окислителя. Применение их позволяет получать наноразмерные порошки. Бораты лития и щелочноземельных металлов LiMeBO_3 успешно легируют редкоземельными ионами (Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}), ионами тяжелых металлов Mn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Используют также совместные допирования, например, ионы РЗЭ–РЗЭ: Dy^{3+} с Eu^{3+} ; Dy^{3+} с Tm^{3+} ; Ce^{3+} с Tb^{3+} и Er^{3+} с Yb^{3+} или ионы РЗЭ– Me^{2+} или РЗЭ– M^{3+} , например, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$. В отдельных работах даны сведения о размерах, морфологии, микроструктуре частиц, и сделана попытка проанализировать влияние содопирования на морфологию частиц. Так, в [25] отмечено, что легирование ионами Bi^{3+} оказывает влияние на морфологию $\text{LiMgBO}_3:\text{Eu}^{3+}$. По данным СЭМ бората $\text{LiMg}_{0,945}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,05},\text{Bi}^{3+}_{0,005}$ размеры частиц люминофора увеличиваются при добавлении ионов Bi^{3+} . В табл. 4 представлены данные по методам синтеза и возможным областям применения некоторых представителей исследованных боратов.

Литературные данные указывают на возможность использования боратных соединений LiMeBO_3 для разработки люминесцентных матриц. Кристаллические структуры имеют каркасное строение. Основу их составляют полиэдры крупных металлов, связанные между собой

общими ребрами и вершинами борокислородных треугольников, не связанных друг с другом. Многочисленные спектрально–люминесцентные исследования, выполненные в последние десятилетия, показали способность их излучать свет после поглощения внешней энергии (УФ, рентгеновские лучи, γ -излучение и т. д.). Спектральные данные, рассмотренные в настоящей работе, получены методами фотолюминесцентного анализа, термолюминесценции, ап-конверсии и т. д. Известно, что внешние воздействия влияют на структуру материала, приводя к ее дефектности. Введение в кристаллическую структуру легирующих добавок также вызывают ее искажение. К примеру, добавление редкоземельных элементов создает новую энергию состояния вблизи зоны проводимости, которая изменяет этот феномен [108]. Причиной отличных люминесцентных свойств ионов РЗЭ является возможность электронных переходов между состояниями в пределах 4f-конфигурации. Это становится возможным, поскольку конфигурации основного состояния всегда заполнены наполовину, 4f-оболочка экранирована внешними электронными оболочками 5s и 5p. Примесные ионы активатора часто становятся основной частью центров свечения люминофора. Иногда ион активатора проявляет низкое поглощение,

Таблица 4. Методы синтеза и возможности применения LiMeBO_3

Матрица	Легирующие ионы	Метод синтеза	Область возможного применения	Источник
LiMgBO_3	Eu^{3+} , Bi^{3+}	Твердофазный	Белые светодиоды	[25]
LiMgBO_3	Dy^{3+}	Горение раствора	Дозиметрия	[50]
LiMgBO_3	$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Горение раствора	Люминофор	[65]
LiCaBO_3	Eu^{3+}	Твердофазный	Красный люминофор для белых светодиодов	[13]
LiCaBO_3	Tb^{3+}	Твердофазный	Зеленый люминофор для белых светодиодов	[14]
LiCaBO_3	Dy^{3+}	Твердофазный	Белые светодиоды	[98]
LiSrBO_3	Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+}	Твердофазный	Красный люминофор для белых светодиодов	[28]
LiSrBO_3	Eu^{2+}	Твердофазный	Желтый люминофор для белых светодиодов	[29]
LiSrBO_3	Dy^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Ce^{3+}	Твердофазный	Дозиметрия	[101]
LiBaBO_3	$\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	Твердофазный	Белые светодиоды	[34]
$\alpha\text{-LiZnBO}_3$	Mn^{2+}	Твердофазный	Красный люминофор	[48]
LiZnBO_3	Sm^{3+}	Горение раствора	Белые светодиоды	[107]
$\alpha\text{-LiCdBO}_3$		Твердофазный	Розовый люминофор	[36]
$\beta\text{-LiCdBO}_3$		Твердофазный	Красный люминофор	[36]

и для запуска процесса свечения добавляется другой ион (сенсibilизатор) [25, 32, 34, 62, 94, 95]. Происходит процесс передачи поглощенной энергии от сенсibilизатора к активатору. После чего активатор испускает фотон определенной длины волны. Небольшие добавки легирующих примесей вызывают незначительные дефекты структуры LiMeBO_3 , приводящие к излучениям синего, зеленого и красного света, представляющим большой коммерческий интерес. Введение подходящего допанта может улучшить люминесцентные свойства указанных боратов. При замещении двухвалентных ионов Me^{2+} на трехвалентные, такие как Tb^{3+} , Eu^{3+} в LiMeBO_3 , не соблюдается баланс зарядов. Компенсация возможна введением в структуру ионов щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , влияющих на выход эмиссии. Во всех рассмотренных случаях интенсивность излучения повышалась. Экспериментально показано, что наиболее пригодным компенсатором заряда являются ионы Li^+ .

Некоторые кристаллы сами по себе способны люминесцировать при определенных условиях. Например, кристаллы триклинной модификации LiCdVO_3 в УФ-свете люминесцируют красным светом, а в ИК-свете – желтым [36]. Солегирирование ионов РЗЭ (Ce^{3+} , Eu^{3+}) ионами тяжелых металлов, таких как Mn^{2+} , V^{3+} в LiMeBO_3 , способствует повышению интенсивности излучения в материалах и настраиванию цветов от синего до оранжевого.

Многочисленные исследования условий получения, методов синтеза и спектрально-люминесцентных свойств боратов состава LiMeVO_3 позволяют говорить о них, как о перспективных материалах. Они могут рассматриваться как люминофоры, излучающие зеленым, синим и красным светом, для белых светодиодов и эффективные материалы для нейтронной дозиметрии персонала и дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Nakamura S., Fasol G. *The Blue Laser Diode*. Berlin: Springer, 1997. p. 343. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03462-0>
2. Cho J., Park J. H., Kim J. K., Schubert E. F. White light-emitting diodes: History, progress, and future.

Laser & Photonics Reviews. 2017;11(2): 1600147. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>

3. Zheng J., Cheng Q., Wu J., Cui X., Chen R., Chen W., Chen C. A novel single-phase white phosphor: Dy^{3+} , K^+ for near-UV white light-emitting diodes. *Materials Research Bulletin*. 2016;73: 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.007>

4. Zhu G., Wang Y., Wang Q., Ding X., Geng W., Shi Y. A novel white emitting phosphor of Dy^{3+} doped $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$ for light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2014;154: 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.04.041>

5. Ji Y., Cao J., Zhu Z., Li J., Wang Y., Tu C. Synthesis and white light emission of Dy^{3+} ions doped hexagonal structure YAlO_3 nanocrystalline. *Journal of Luminescence*. 2012;132: 702–706. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.10.019>

6. Bajaj N. S., Omanwar S. K. Combustion synthesis and thermo luminescence in γ -irradiated borate phosphors activated with terbium (III). *Asian Journal of Chemistry*. 2012;24: 5945–5946.

7. Lephoto M. A., Tshabalala K. G., Motloun S. J., Shaat S. K. K., Ntwaeaborwa O. M. Tunable emission from LiBaBO_3 : Eu^{3+} ; Bi^{3+} phosphor for solid-state lighting. *Journal of Luminescence*. 2017;32(6): 1084–1091. <https://doi.org/10.1002/bio.3295>

8. Pitale S. S., Nagpure I. M., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., Terblans J. J., Swart H. C. Investigations on the low voltage cathodoluminescence stability and surfacechemical behaviour using Auger and X-ray photoelectron spectroscopy on LiSrBO_3 : Sm^{3+} phosphor. *Materials Research Bulletin*. 2011;46: 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.03.022>

9. Raghuvanshi G. S., Bist H. D., Kandpal H. C. Luminescence characteristics of Dy^{3+} in different host matrices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1982;43(8): 781–783. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90246-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90246-3)

10. Huy B. T., Quang V. X., Chau H. T. B. Effect of doping on the luminescence properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Journal of Luminescence*. 2008;128: 1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.007>

11. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates—crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations. *Crystals*. 2017;7: 93. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>

12. Li P., Yang Z., Wang Z., Guo Q. Luminescent characteristics of LiCaBO_3 : Eu^{3+} phosphor for white light emitting diode. *Journal of Rare Earths*. 2009; 27(3): 390–393. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60257-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60257-4)

13. Wang Z., Yang Z., Li P., Guo Q., Yang Y. Luminescence characteristic of LiCaBO_3 : Tb^{3+} phosphor for white LEDs. *Journal of Rare Earths*. 2010;28(1): 30–33. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60044-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60044-2)

14. Un A. Investigation of dopant effect on some TL dosimeters containing boron. *Radiation Physics and Chemistry*. 2013;85: 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.016>
15. Omanwar S. K., Koparkar K. A., Virk H. S. Recent advances and opportunities in TLD materials: a review. *Defect and Diffusion Forum*. 2014;347: 75–110. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.75>
16. Chikte D., Omanwar S. K., Moharil S. V. Luminescence properties of red emitting phosphor $\text{NaSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared with novel combustion synthesis method. *Journal of Luminescence*. 2013;142: 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.045>
17. Doull B. A., Oliveira L. C., Wang D. Y., Milliken E. D., Yukiharan E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *Journal of Luminescence*. 2014;146: 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.022>
18. Verma S., Verma K., ... Swart H. C. Recent advances in rare earth doped alkali-alkaline earth borates for state lighting applications. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;535: 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.06.073>
19. Lakshmanan A. R. A review on the role of thermoluminescent dosimeters in fast-neutron personnel dosimetry. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1982;6(2–3): 59–78. [https://doi.org/10.1016/0735-245X\(82\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0735-245X(82)90030-8)
20. Петрик В. И. *Антистоксовы соединения и материалы на их основе*. Иркутск: Областная типография № 1, 2012. 400 с.
21. Budzanowski M., Bilski P., Olko P., Niewiadomski T., Burgkhardt B., Piesch E. New TL detectors for personal neutron dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*. 1993;47(1-4): 419–423. <https://doi.org/10.1093/rpd/47.1-4.419>
22. Horowitz Y. S. LiF:Mg,Ti versus LiF:Mg,Cu,P : the competition heats up. *Radiation Protection Dosimetry*. 1993;47(1-4): 135–141. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081718>
23. Lee J. I., Yang J. S., Kim J. L., Pradhan A. S., Lee J. D., Chung K. S., Choe H. S. Dosimetric characteristics of LiF:Mg,Cu,Si thermoluminescent materials. *Applied Physics Letters*. 2006; 89: 094110. <https://doi.org/10.1063/1.2345280>
24. Субанатов А. К., Базаров Б. Г., Перевалов А. В., Базарова Ж. Г. Синтез термолуминофоров на основе MgB_4O_7 : Dy. *Успехи современного естествознания*. 2016;12(2): 36–41. Режим доступа: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36257>
25. Liang Z., Mo F., Zhang X., Zhou L. Luminescence of the $\text{LiMgBO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ phosphor. *Journal of Luminescence*. 2014; 151:47–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.001>
26. Wu L., Chen X. L., Tu Q. Y., He M., Zhang Y., Xu Y. P. Phase relations in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;33391-2): 154–158. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01702-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01702-9)
27. Базарова Ж. Г., Непомнящих А. И., Козлов А. А., ... Курбатов Р. В. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2007;52(12): 2088–2090. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9572838>
28. Li P., Wang Z., Yang Z., Guo Q., Fu G. Luminescent characteristics of $\text{LiSrBO}_3:\text{M}$ (M = $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) phosphor for white light-emitting diode. *Materials Research Bulletin*. 2009;44: 2068–2071. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.008>
29. Zhang J., Zhang X., Gong M., Shi J., Yu L., Rong C., Lian S. $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$: A novel broad-band red phosphor under the excitation of a blue light. *Materials Letters*. 2012;79: 100–102. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.011>
30. Cheng W.-D., Zhang H., Lin Q.-S., Zheng F.-K. Syntheses, crystal and electronic structures and linear optics of LiMBO_3 (M = Sr, Ba) orthoborates. *Chemistry of Materials*. 2001;13: 1841–1847. <https://doi.org/10.1021/cm000808i>
31. Wu L., Chen X. L., Li H., He M., Dai L., Li X. Z., Xu Y. P. Structure determination of a new LiCaBO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177: 1111–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.10.018>
32. Cai G. M., Yang M., Liu H. X., Si J. Y., Zhang Y. Q. Single-phased and color tunable $\text{LiSrBO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for white-light-emitting application. *Journal of Luminescence*. 2017;187: 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.017>
33. Jiang L. H., Zhang Y. L., Li C. Y., Pang R., Hao J. Q., Su Q. Thermoluminescence characteristics of rare-earth-doped LiCaBO_3 phosphor. *Journal of Luminescence*. 2008;128: 1904–1908. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.05.017>
34. Li J., Li X., Xing H.-W., Zhang Y.-Z., Yang A.-M., Pan Y.-H., Liu W.-X. Solid state synthesis of $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors and tunable luminescence induced by energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} . *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*. 2017;28: 4738–4743. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6117-6>
35. Lehmann H.-A., Schadov H. Bildung und darstellung von gemischten monoboraten des typs MeLiBO_3 , (Me = Co, Zn, Mn). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1966;348: 42–48. <https://doi.org/10.1002/zaac.19663480106>
36. Булудов Н. Т., Караев З. Ш., Абдуллаев Г. К. Система LiBO_2-CdO . *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6): 1523–1526.
37. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the LiBO_2-CdO system, phase transition, and structure of LiCdBO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 89(1): 16–22. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90289-A](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90289-A)

38. Yin X. D., Huang Q. Z., Ye S. S., Lei S. R., Chen C. T. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate $\alpha\text{-LiCdBO}_3$. *Acta Chimica Sinica*. 1985;43(9): 822–826. Режим доступа: http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/EN/Y1985/V43/I9/822
39. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(1): 76–80. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1401005X>
40. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$. *Вестник Бурятского государственного университета. Химия и физика*. 2014;3: 6–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21403564>
41. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. *Способ получения бората лития и цинка*. Патент РФ: № 2550206. Оpubл. 2015, бюл. № 13.
42. Хамаганова Т. Н. Синтез высокотемпературных модификаций ортоборатов LiMeBO_3 , Me = Cd, Zn. *Кулагинские чтения: Техника и Технологии производственных процессов: Сборник трудов [в 3 ч.] XVIII Международной научно-практической конференции, 28–30 ноября 2018, Чита*. Чита: Издательство Забайкальского Государственного Университета, 2018. Ч. 1. с. 145–149.
43. Хамаганова Т. Н. *Способ получения бората $\alpha\text{-LiCdBO}_3$* . Патент РФ: № 2729805. Оpubл. 2020, бюл. № 23.
44. Chang K.-S. LiZnBO_3 : crystal structure. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2001;45(3): 251–255.
45. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates, $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ and $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$. *Solid State Sciences*. 2009;11: 2086–2092. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.024>
46. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates, LiMBO_3 (M = Zn, Cd). *Solid State Sciences*. 2016;52: 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.014>
47. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate, LiZnBO_3 . *Materials Sciences and Applications*. 2013;4: 246–249. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.44030>
48. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gua Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of Mn^{2+} in $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$. *Dalton Transactions*. 2015; 44: 1427–1434. <https://doi.org/10.1039/c4dt02626h>
49. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan S. Spherical LiZnBO_3 : structural, optical and electrochemical properties. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019;2: 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
50. Bajaj N. S., Omarwanr S. K. Advances in synthesis and characterization of $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$. *Optik*. 2014;125: 4077–4080. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.01.110>
51. Prasad K. H., Subramanian S., Sairam T. N., Amarendra G., Srinadhu E. S., Satyanarayana N. Structural, electrical and dielectric properties of nanocrystalline LiMgBO_3 particles synthesized by Pechini process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;718: 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.157>
52. Yerpude M. M., Chopra V., Dhoble N. S., Kadam R. M., Krupski Aleksander R., Dhople S. Y. Luminescence study of $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}$ for γ -ray and carbon ion beam exposure. *Journal of Luminescence*. 2019;34: 933–944. <https://doi.org/10.1002/bio.3694>
53. Bajaja N. S., Omarwanr S. K. Studies on optical properties of $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2016;54: 458–462.
54. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия. Современные проблемы*. Ежегодник. М.: Химия, 1983. с. 6–44.
55. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*. Томск: Издательство Томского университета, 1989. 214 с.
56. Кецко В. А., Береснев Э. Н., Чмырев В. И., Алиханян А. С., Копьева М. А., Кузнецов Н. Т. *Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях*. М.: Спутник +, 2011. 92 с.
57. Patil K. C. Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. *Bulletin of Materials Science*. 1993;16(6): 533–541. <https://doi.org/10.1007/BF02757654>
58. Thakare D. S., Omarwanr S. K., Moharil S. V., Dhopt S. M., MuthalR. M. P. L., Kondawar V. K. Combustion synthesis of borate phosphors. *Optical Materials*. 2007;29: 1731–1735. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.09.016>
59. Aruna S. T., Mukasyan A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008;12(3-4): 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
60. Bedyal A. K., Kumar V., Prakash R., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C. A near-UV-converted $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ nanophosphor: Surface and spectral investigations. *Applied Surface Science*. 2015;329: 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.056>
61. Anishia S. R., Jose M. T., Annalakshmi O., Ponnusamy V., Ramasamy V. Dosimetric properties of rare earth doped LiCaBO_3 thermoluminescence phosphors. *Journal of Luminescence*. 2010;130: 1834–1840. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.019>
62. Oza A. H., Dhoble N. S., Lochab S. P., Dhoble S. J. Luminescence study of Dy or Ce activated LiCaBO_3

phosphor for γ -ray and C^{5+} ion beam irradiation. *Journal of Luminescence*. 2015;30(7): 967–977. <https://doi.org/10.1002/bio.2846>

63. Горелик В. С., Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Козулин Р. К. Суперлюминесценция европия в оптически прозрачных фотонных кристаллах. Неорганические материалы. 2014;50(2): 166–174. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14020055>

64. Wu L., Bai Y., ... Xu J. Analysis of the structure and abnormal photoluminescence of a red-emitting LiMgBO₃:Mn²⁺ phosphor. *Dalton Transactions*. 2018;47: 13094–13105. <https://doi.org/10.1039/c8dt02450b>

65. Hargunani R. P., Sonekar R. P., Omanwar S. K. Synthesis and photoluminescence properties of Er³⁺–Yb³⁺ co-doped LiMgBO₃ Phosphor. *International Journal of Current Engineering and Scientific Research (IJCESR)*. 2018;5(1): 218–221.

66. Казанская Е. В., Сандомирский П. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура LiCdBO₃. *Доклады АН СССР*. 1978;238(6): 1340–1343.

67. Соколова Е. В., Боронихин В. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура триклинной модификации LiCdBO₃. *Доклады АН СССР*. 1979;246(5): 1126–1129.

68. Бондарева О. С., Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. Кристаллические структуры LiZn[BO₃] и LiMn[BO₃]. *Кристаллография*. 1978;23(3): 487–491.

69. Norrestam R. The crystal structure of monoclinic LiMgBO₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989; 187(1-2): 103–110. <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.187.1-2.103>

70. Blasse G., Grabmaier B. C. A general introduction to luminescent materials. In: *Luminescent Materials*. Berlin. Heidelberg. Springer-Verlag; 1994. p. 233. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1

71. Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H. J. Luminescence properties and site occupations of Eu³⁺ ions doped in double phosphates Ca₉R(PO₄)₇ (R = Al, Lu). *Journal of Materials Chemistry*. 2011; 21: 4669–4678. <https://doi.org/10.1039/c0jm03324c>

72. Троуп Г. *Лазеры*. М.: Издательство иностранной литературы; 1963. 470 с

73. Каминский А. А. *Физика и спектроскопия кристаллов*. М.: Наука, 1986. 272 с.

74. Sen M., Shukla R., Pathak N., ... Tyagi A. K. Development of LiMgBO₃:Tb³⁺ as a new generation material for thermoluminescence based personnel neutron dosimetry. *Materials Advances*. 2021;2: 3405–3419. <https://doi.org/10.1039/d0ma00737d>

75. Das P., Pathak N., Sanyal B., Dash S., Kadam R. M. Exploring Na_{0.1}Sr_{9.8}Eu_{0.1}(PO₄)₆F₂ both as a potential phosphor material and host for radioactive waste immobilization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;810: 151906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151906>

76. Gupta S. K., Pathak N., Kadam R. M. An efficient gel-combustion synthesis of visible light emitting barium zirconate perovskite nanoceramics: probing the photoluminescence of Sm³⁺ and Eu³⁺ doped BaZrO₃. *Journal of Luminescence*. 2016;169: 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.032>

77. Yukihara E. G., Gaza R., McKeever S. W. S., Soares C. G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence efficiencies for high-energy heavy charged particle irradiation in Al₂O₃:C. *Radiation Measurements*. 2004;38(1): 59–70. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(03\)00251-8](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(03)00251-8)

78. Huang D., Zhou Y., Xu W., ... Yu J. Photoluminescence properties of M³⁺ (M³⁺ = Bi³⁺, Sm³⁺) activated Na₅Eu(WO₄)₄ red emitting phosphors for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;554: 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.172>

79. Bedyal A. K., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C. Thermoluminescence response of 120 MeVAg⁹⁺ and γ -ray exposed LiMgBO₃:Dy³⁺ nanophosphors for dosimetry. *Ceramics International*. 2016;42: 18529–18535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.191>

80. Chen R. Glow curves with general order kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*. 1969;116(9): 1254–1257. <https://doi.org/10.1149/1.2412291>

82. Jose M. T., Anishia S. R., Annalakshmi O., Ramasamy V. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of thulium doped lithium calcium borate. *Radiation Measurements*. 2011;46: 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.08.001>

83. Sonekar R. P., Gawande A. B., Ingle J. T., Omanwar S. K. Photoluminescence of a Green emitting phosphor LiCaBO₃:Tb³⁺. *International Journal of Knowledge Engineering*. 2012;3(1): 53–54.

84. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. *Письма в ЖЭТФ*. 1966;4: 471–474. Режим доступа: http://jetpletters.ru/ps/807/article_12440.pdf

85. Chen J., Zhao J. X. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors*. 2012;12(3): 2414–2435. <https://doi.org/10.3390/s120302414>

86. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with *f* and *d* ions in solids. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>

87. Lyapin A. A., Gushchin S. V., Kuznetsov S. V., ... Ivanov V. K. Infrared-to visible upconversion luminescence in SrF₂:Er powders upon excitation of the ⁴I_{13/2} level. *Optical Materials Express*. 2018;8(7): 1863–1869. <https://doi.org/10.1364/ome.8.001863>

88. Раджабов Е. А., Шендрик Р. Ю. Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных Er³⁺. *Журнал техниче-*

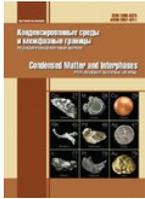
- ской физики. 2020;128(11): 1621–1626. <https://doi.org/10.21883/os.2020.11.50164.10-20>
89. Крутько В. А., Рябова А. В., Комова ... Лощенов, В. Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$, $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{54}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , для диагностики рака. *Неорганические материалы*. 2013;49(1), 45–51. <https://doi.org/10.7868/s0002337x13010041>
90. Park S., Cho S.-H. Spectral-converting behaviors of Er^{3+} - Yb^{3+} -doped YOCl phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;584: 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.118>
91. Milliez J., Rapaport A., Bass M., Cassanho A., Jenssen H. P. High-brightness white-light source based on up-conversion phosphors. *Journal of Display Technology*. 2006;2(3): 307–311. <https://doi.org/10.1109/jdt.2006.879183>
92. Hargunani S. P. Synthesis and upconversion properties of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped LiBaBO_3 phosphor. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*. 2016;3(11): 216–218. <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2016.31142>
93. Hargunani S. P., Sonekar R. P., Omanwar S. K. Synthesis and upconversion properties of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped LiSrBO_3 phosphor. *International Journal of Luminescence and Applications*. 2017;7(2): 382–385.
94. Guo C., Yu J., Ding X., Lai M., Ren Z., Bai J. A dual-emission phosphor LiCaBO_3 : Ce^{3+} , Mn^{2+} with energy transfer for near-UV LEDs. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(2): J42–J46. <https://doi.org/10.1149/1.3526319>
95. Zhang Z.-W., Lv R.-J., Zhu X.-Y., ... Wang D.-J. Investigation of luminescence properties and the energy transfer mechanism of LiSrBO_3 : Ce^{3+} , Tb^{3+} phosphors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016;27: 6925–6931. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4646-7>
96. Dexter D. L. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions. *Journal of Chemistry and Physics*. 1954;22(6): 1063.
97. Kharabe V. R., Oza A. H., Dhoble S. J. Synthesis, PL characterization and concentration quenching effect in Dy^{3+} and Eu^{3+} activated LiCaBO_3 phosphor. *Journal of Luminescence*. 2015;30 (4): 432–438. <https://doi.org/10.1002/bio.2756>
98. Beck A. R., Das S., Manam J. Temperature dependent photoluminescence of Dy^{3+} doped LiCaBO_3 phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28(22): 17168–17176. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7645-4>
99. Pekgozl I., Erdogmus E., Cubuk S., Basak A. S. Synthesis and photoluminescence of LiCaBO_3 : M (M: Pb^{2+} and Bi^{3+}) phosphor. *Journal of Luminescence*. 2012;132: 1394–1399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.001>
100. Tamboli S., Rajeswari B., Dhoble S. J. Investigation of UV-emitting Gd^{3+} -doped LiCaBO_3 phosphor. *Luminescence: the Journal of Biological and Chemical Luminescence*. 2015;31(2): 551–556. <https://doi.org/10.1002/bio.2994>
101. Jiang L. H., Zhang Y. L., Li C. Y., Hao J. Q., Su Q. Thermoluminescence studies of LiSrBO_3 : RE^{3+} (RE = Dy, Tb, Tm and Ce). *Applied Radiation and Isotopes*. 2010;68(1): 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.001>
102. Wang Z.-J., Li P.-L., Yang Z.-P., Guo Q.-L., Li X. A novel yellow phosphor for white light emitting diodes. *Chinese Physics B*. 2010;19(1): 017801. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/1/017801>
103. Li Y. C., Chang Y. H., Lin Y. F., Lin Y. J., Chang Y. S. High color purity phosphors of $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ doped with Tm^{3+} and Er^{3+} . *Applied Physics Letters*. 2006;89: 081110–081113. <https://doi.org/10.1063/1.2337275>
104. Li L., Liu Y., Li R., Leng Z., Gan S. Tunable luminescence properties of the novel Tm^{3+} - and Dy^{3+} -codoped $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{2-x}$ phosphors for white light-emitting diodes. *RSC Advances*. 2015;5: 7049–7057. <https://doi.org/10.1039/C4RA15643A>
105. Li P., Wang Z., Yang Z., Guo Q., Li X. Emission features of LiBaBO_3 : Sm^{3+} red phosphor for white LED. *Materials Letters*. 2009;63: 751–753. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.041>
106. Meng F., Zhang J., Yuan G., Seo H. J. Effect of temperature on the luminescence and decay behavior of divalent europium in lithium barium borate. *Physical Status Solidi. Applications and materials science*. 2015;212: 2922–2927. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532399>
107. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of Sm^{3+} activated lithium zinc borate phosphor. *AIP Conference Proceedings*. 2018.;2006: 030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
108. Bhargavi G. N., Khare A. Luminescence studies of perovskite structured titanates: a Review. *Оптика и спектроскопия*. 2015;118(6): 933–948. <https://doi.org/10.7868/s003040341506015x>

Информация об авторе

Хамаганова Татьяна Николаевна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>
khama@binm.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022; одобрена после рецензирования 20.02.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11311>**Взаимодиффузия при формировании тонких плёнок ниобия на монокристаллическом кремнии в условиях вакуумного отжига**Н. Н. Афонин¹✉, В. А. Логачева²¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет», ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Для проектирования технологического процесса создания приборных структур на основе ниобия и монокристаллического кремния с заданными свойствами необходимы эмпирические и теоретические знания о твердофазном процессе взаимодействия в системе тонкая плёнка ниобия – монокристаллический кремний. Цель работы – комплексное исследование перераспределения компонентов в процессе формирования тонких плёнок ниобия на монокристаллическом кремнии, полученных методом магнетронного распыления с последующим вакуумным отжигом.

Структура и фазовый состав исследовались методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Распределение компонентов по глубине определялось методом резерфордовского обратного рассеивания.

Традиционным экспериментальным методом исследования процесса взаимодиффузии компонентов в бинарных макроскопических системах является метод инертных меток. Однако применение его в системах, содержащих тонкие плёнки, затруднено соизмеримостью толщин плёнок и самих меток. Это обстоятельство делает метод математического моделирования наиболее удобным для анализа процесса взаимодиффузии в тонкоплёночных системах.

Разработана модель взаимодиффузии при формировании систем поликристаллическая плёнка ниобия – монокристаллический кремний, развивающая теорию Даркена на случай ограниченной растворимости компонентов. Предполагается зернограничная диффузия кремния в межзёрненном пространстве поликристаллической плёнки ниобия. Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений в рамках модели установлено, что в исследуемой системе доминирующим диффузантом является кремний. Определена температурная зависимость индивидуального коэффициента диффузии кремния $D_{Si} = 3.0 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-0.216 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$ в диапазоне температур 423–773 К.

Модель применима к описанию перераспределения компонентов в системе тонкая плёнка ниобия – монокристаллический кремний до условий синтеза, обеспечивающих химическое взаимодействие металла с кремнием и образование силицидов. Она иллюстрирует механизм возможного образования силицидных фаз не путём послойного роста на межфазной границе Nb/Si, а в её окрестности за счёт глубокой взаимной диффузии компонентов.

Ключевые слова: реакционная взаимодиффузия, ограниченная растворимость, тонкие плёнки, ниобий, монокристаллический кремний, магнетронное распыление, вакуумный отжиг, метод резерфордовского обратного рассеивания, метод моделирования, теория Даркена

Благодарности: Рентгенофазовый анализ и исследования методом атомно-силовой микроскопии проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования научной аппаратуры ВГУ <https://ckp.vsu.ru/>

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия при формировании тонких плёнок ниобия на монокристаллическом кремнии в условиях вакуумного отжига. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2023;25(3): 333–342. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11311>

✉ Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Interdiffusion in the formation of thin niobium films on single-crystal silicon under vacuum annealing conditions. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 333–342. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11311>

1. Введение

Тонкопленочные системы ниобий-кремний широко используются в сверхпроводниках [1–2]. Высокая радиационная стойкость слоистых систем NbC–Si и Nb–Si в сочетании с их термической стабильностью делают перспективным их применение в рентгеновской оптике [3, 4]. В технологии интегральных микросхем тонкие слои ниобия применяются в качестве барьерных между переходными металлами и монокристаллическим кремнием или диоксидом кремния [5].

Особенностью системы Nb–Si является незначительная растворимость кремния в кристаллитах ниобия и ниобия в монокристаллическом кремнии. Согласно бинарной фазовой диаграмме Nb–Si (рис. 1) максимальная растворимость Si в объемных образцах Nb составляет

3.5–4.36 ат. %, а растворимость ниобия в кремнии незначительна, рис. 2 [6].

В [7] было экспериментально установлено, что в двухслойных системах Nb–Si и Si–Nb, полученных методом вакуумного распыления на монокристаллический Si (100), в условиях незначительной растворимости Si и Nb друг в друге (предел растворимости Si в фазе твердого раствора Nb от 0.6 до 1.7 ат. % [8]) взаимная диффузия между Nb и Si в процессе отжига при 200 °C приводит к твердофазной аморфизации поликристаллического слоя Nb и образованию перемешанного аморфного слоя. Взаимная диффузия слоев материалов при низкотемпературных отжигах (100–250 °C) – обычно наблюдаемое явление в системах металл – кремний [9, 10]. При этих температурах зернограничная диффузия, как правило, преобладает по сравнению с диф-

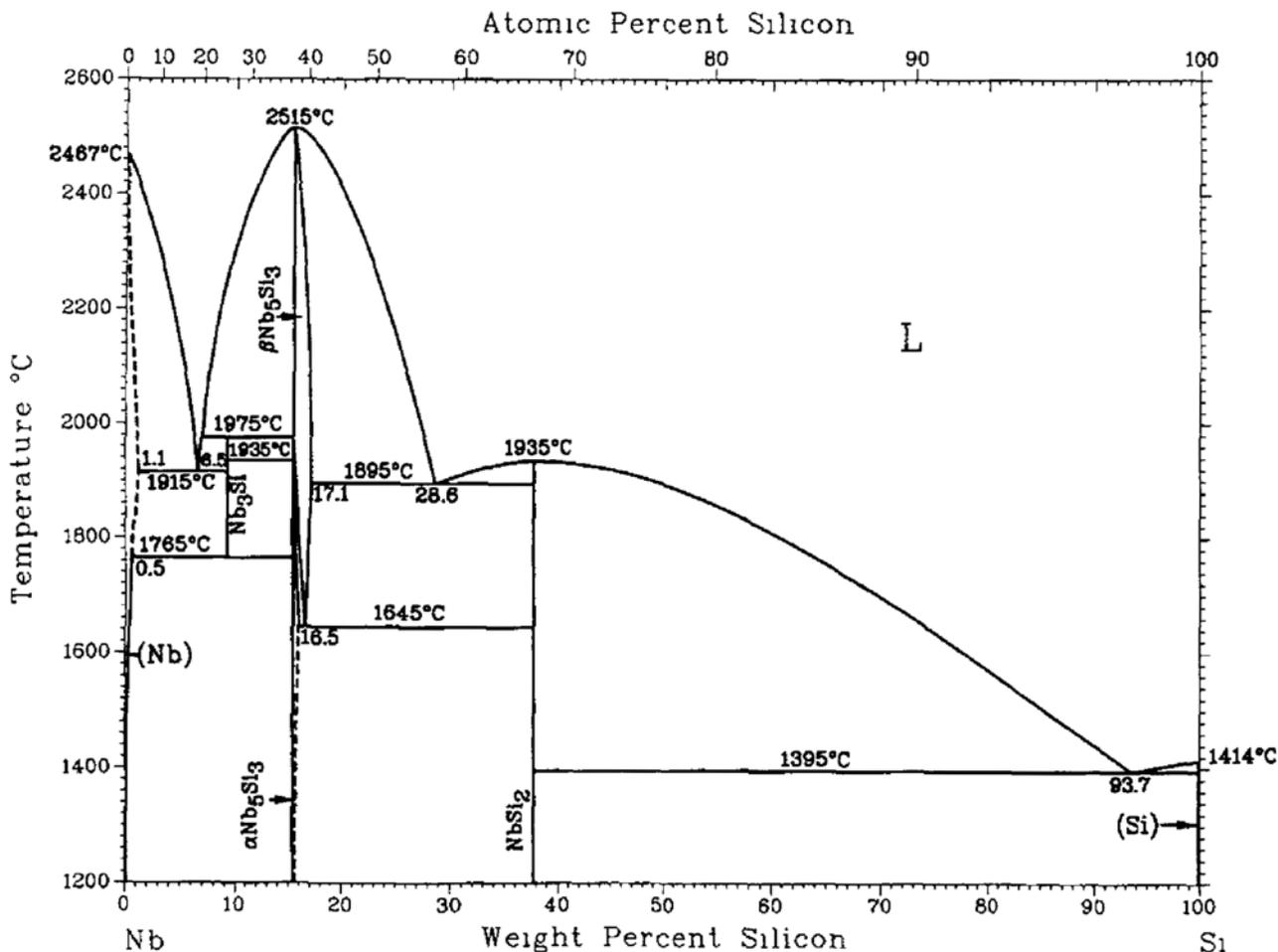


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ниобий – кремний [6]

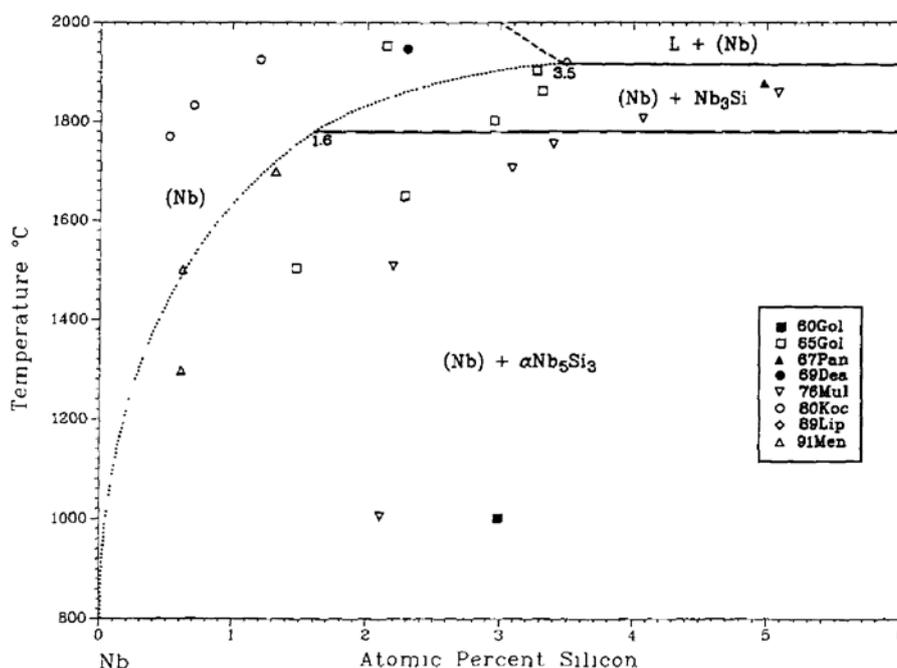


Рис. 2. Измеренная разными авторами [6] растворимость Si в Nb

фузией вакансий через объем. Взаимную диффузию в системе Nb-Si при отжиге $T = 200$ °C авторы [7] объясняют диффузией атомов Si в слой Nb, что обусловлено присутствием границ зерен в поликристаллическом слое Nb. Термически активированная взаимная диффузия в наноразмерных тонкопленочных системах инициирует несколько различных температурно-зависимых процессов, таких как твердофазная аморфизация, фазообразование и кристаллизация.

Другая особенность системы Nb-Si состоит в том, что плёнка металла как после осаждения на монокристаллический кремний, так и в ходе последующего отжига в инертной среде имеет поликристаллический характер [7, 11].

Согласно современным представлениям взаимодействие атомов металла с кристаллической решёткой кремния ослабляет ковалентные связи Si-Si и приводит к образованию в ней свободных собственных атомов [12]. Термообработка может способствовать ускоренной диффузии подвижного кремния по межзёренным границам металла в условиях малой твёрдой растворимости в его кристаллитах и образованию твердых растворов в широком температурном диапазоне.

Процесс взаимного диффузионного перераспределения в системе Nb-Si предполагает, что поток атомов кремния в плёнку ниобия сопровождается противоположно направленным потоком атомов ниобия в кремний. Существенное различие в интенсивности этих потоков будет

приводить к перемещению межфазной границы (МФГ) в диффузионной паре (эффект Киркендалла) [13].

Вопрос о механизмах гетеродиффузии ниобия в кремнии и кремния в ниобии, а также о взаимодиффузии в системе Nb-Si в литературе разработан недостаточно.

Для проектирования технологического процесса создания приборных структур на основе ниобия и монокристаллического кремния с заданными свойствами необходимы эмпирические и теоретические знания о твердофазном процессе взаимодействия в системе тонкая плёнка ниобия – монокристаллический кремний. Недостаточная освещённость в литературе делает их комплексное исследование актуальной и важной задачей.

Цель настоящей работы состояла в комплексном исследовании перераспределения компонентов в процессе формирования тонких плёнок ниобия на монокристаллическом кремнии в условиях вакуумного отжига.

2. Методика эксперимента

Плёнки ниобия осаждали на подложки монокристаллического кремния методом магнетронного распыления. В вакуумной камере непосредственно перед процессом распыления с помощью диффузионного насоса достигался уровень остаточного давления $2.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в арго-не марки ВЧ возбуждался электрический разряд

при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, напряжении разряда 430 В и силе тока 0.7 А. Скорость осаждения плёнки ниобия составила 0.67 нм/с, время распыления определяло толщину осаждаемых плёнок. В качестве материала катода использовали металлическую ниобиевую мишень с содержанием примесей не более 0.01 ат. %.

Синтезированные образцы отжигали с помощью галогенных ламп ЛГ – 220/1000 в вакуумной камере при остаточном давлении $P = 2.7 \cdot 10^{-3}$ Па в температурном диапазоне 423–773 К.

Рентгенофазовый анализ системы тонкая плёнка Nb – моно-Si осуществляли на дифрактометре ARLX-TRA (Швейцария). Исследования выполняли с использованием излучения $K\alpha_1$ линии меди (1.54056 \AA) в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.05° . Время экспозиции в каждой точке составляло 1 с. Расшифровку дифрактограммы проводили, используя базу данных JCPDC [14].

Рельеф поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47PRO (Россия) в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования.

Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6380 LV.

Концентрационные распределения компонентов по глубине системы определялись методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия – 4 электростатического генератора ЭГ–5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований.

Традиционным экспериментальным методом исследования процесса взаимодиффузии

компонентов в бинарных макроскопических системах является метод инертных меток [13]. Однако применение его в системах, содержащих тонкие плёнки, затруднено соизмеримостью толщин плёнок и самих меток. Это обстоятельство делает метод математического моделирования наиболее удобным для анализа процесса взаимодиффузии в исследуемой системе.

3. Экспериментальная часть

На рис. 3 представлены микрофотографии скола системы тонкая плёнка Nb – моно-Si после осаждения (а) и вакуумного отжига при $T = 773 \text{ K}$ в течение 30 мин (б). Толщина пленки металла составила 189 нм.

Как видно из рис. 3, на межфазной границе (МФГ) ниобий – кремний после осаждения наблюдается тонкий переходный слой, толщина которого увеличивается в ходе последующего вакуумного отжига. Взаимодиффузию в системе ниобий – кремний также наблюдали в [7].

На рис. 4. приведена дифрактограмма пленки ниобия на моно-Si после отжига при $T = 773 \text{ K}$ в течение 30 мин (дифракционные линии от кремниевой подложки при $2\theta = 32.906^\circ$ были отсечены). Единственной фазой, обнаруженной в пленке, был Nb кубической структуры: $2\theta = 37.14^\circ$, $d = 2.41901 \text{ \AA}$ (карта ICDD № 00-003-0905).

По соотношению Дебая–Шеррера [15] была оценена область когерентного рассеяния (ОКР), значение которой составило 52 нм.

АСМ-изображения поверхности пленки Nb после вакуумного отжига при $T = 773 \text{ K}$ представлены на рис. 5. Пленка имеет гладкую поверхность со средним размером шероховатости 0.18 нм. Распределение высот на гистограмме (рис. 4г) позволяет оценить размер зер-

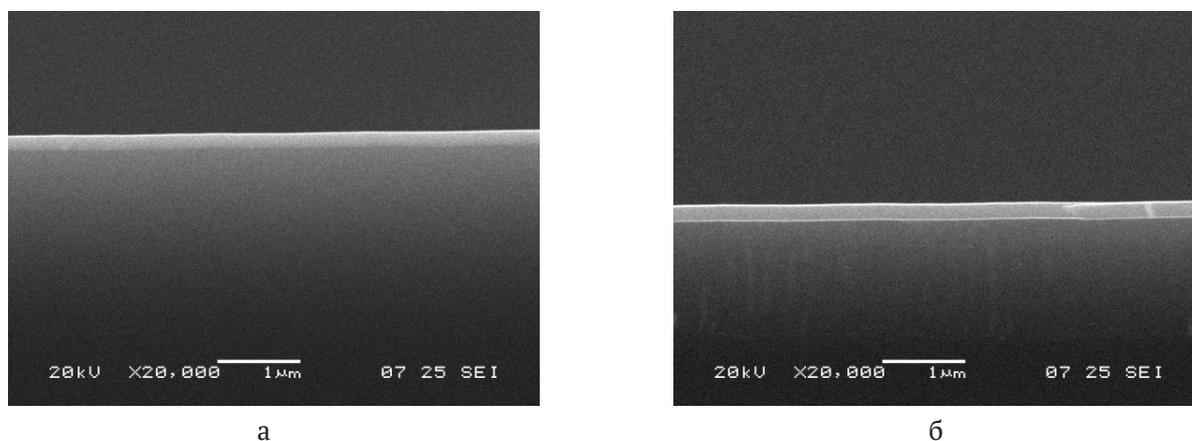


Рис. 3. Микрофотографии скола системы тонкая плёнка Nb – моно-Si после осаждения (а) и отжига в вакууме при $T = 773 \text{ K}$ в течение 30 минут (б)

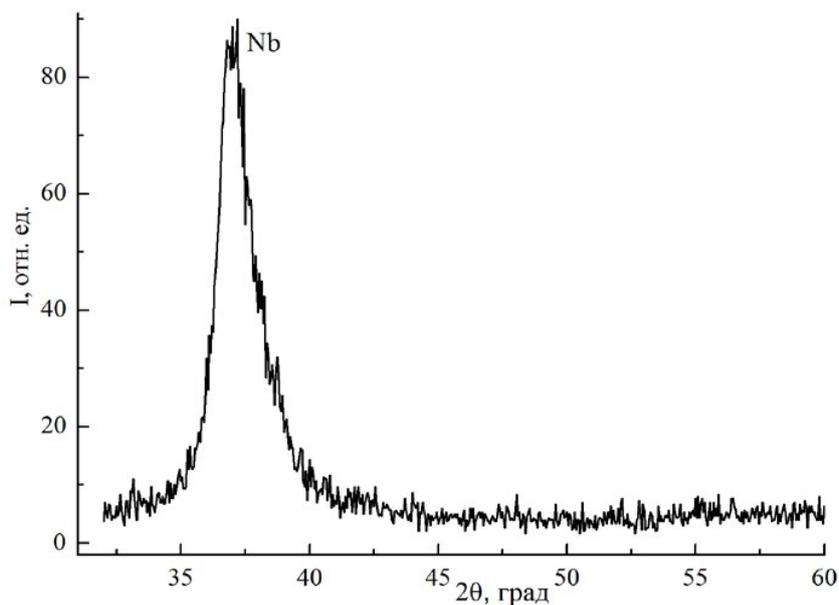


Рис. 4. Дифрактограмма системы тонкая плёнка Nb – моно-Si после отжига при $T = 773$ К в течение 30 мин

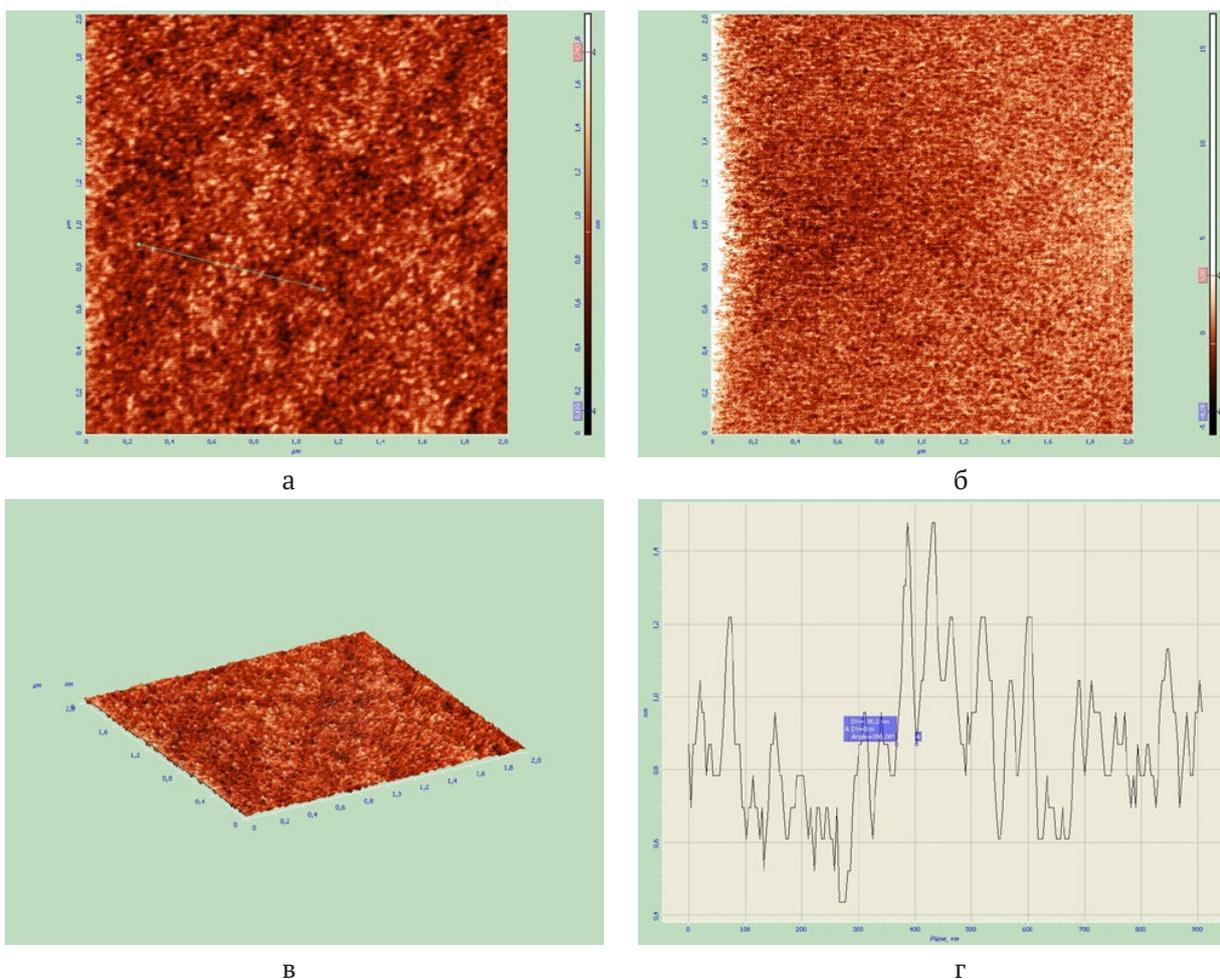


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности пленок 2×2 мкм системы тонкая плёнка Nb – моно-Si после отжига при $T = 773$ К в течение 30 мин: поверхность пленки (а); фазовый контраст (б); 3-d изображение поверхности (в); сечение рельефа поверхности (г)

на ~ 32 нм высотой (Z) от 0.4 до 2 нм. Фазовый контраст подтверждает отсутствие других, кроме ниобия, фаз (рис. 4б).

Рассчитанный размер ОКР по уравнению Шеррера (~ 52 нм), и размер зерен по АСМ-изображениям поверхности (~ 35 нм) подтверждает наноразмерную поликристаллическую природу металлической пленки ниобия, сформированной магнетронным распылением с последующим отжигом в вакууме.

Результаты анализа образцов методом РОР приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, в полученной системе МФГ Nb/Si имеет вид переходной по концентрации пограничной области.

4. Описание модели взаимодиффузии в системе тонкая плёнка Nb – моно-Si

Качественная картина процесса предполагает, что взаимодействие ниобия с решёткой монокристаллического кремния приводит к её

частичному разрушению. Механизм этого разрушения оставим за рамками модели. Следствие этого взаимодействия – появление свободных, способных к миграции атомов кремния. В решётке кремния они могут мигрировать как собственные междоузельные атомы.

В объёме кристаллитов ниобия кремний имеет малую растворимость. Это обстоятельство делает оправданным пренебрежение диффузионным проникновением и растворением кремния в объёме кристаллитов ниобия. Однако наличие развитых межзёренных границ делает потенциально возможными глубокую диффузию кремния в плёнке ниобия и повышает его растворимость в межзёренном пространстве.

Межзёренное пространство поликристаллической плёнки ниобия содержит координационно-ненасыщенные связи. Будем полагать, что в отношении подвижных атомов кремния они действуют как сегрегационные ловушеч-

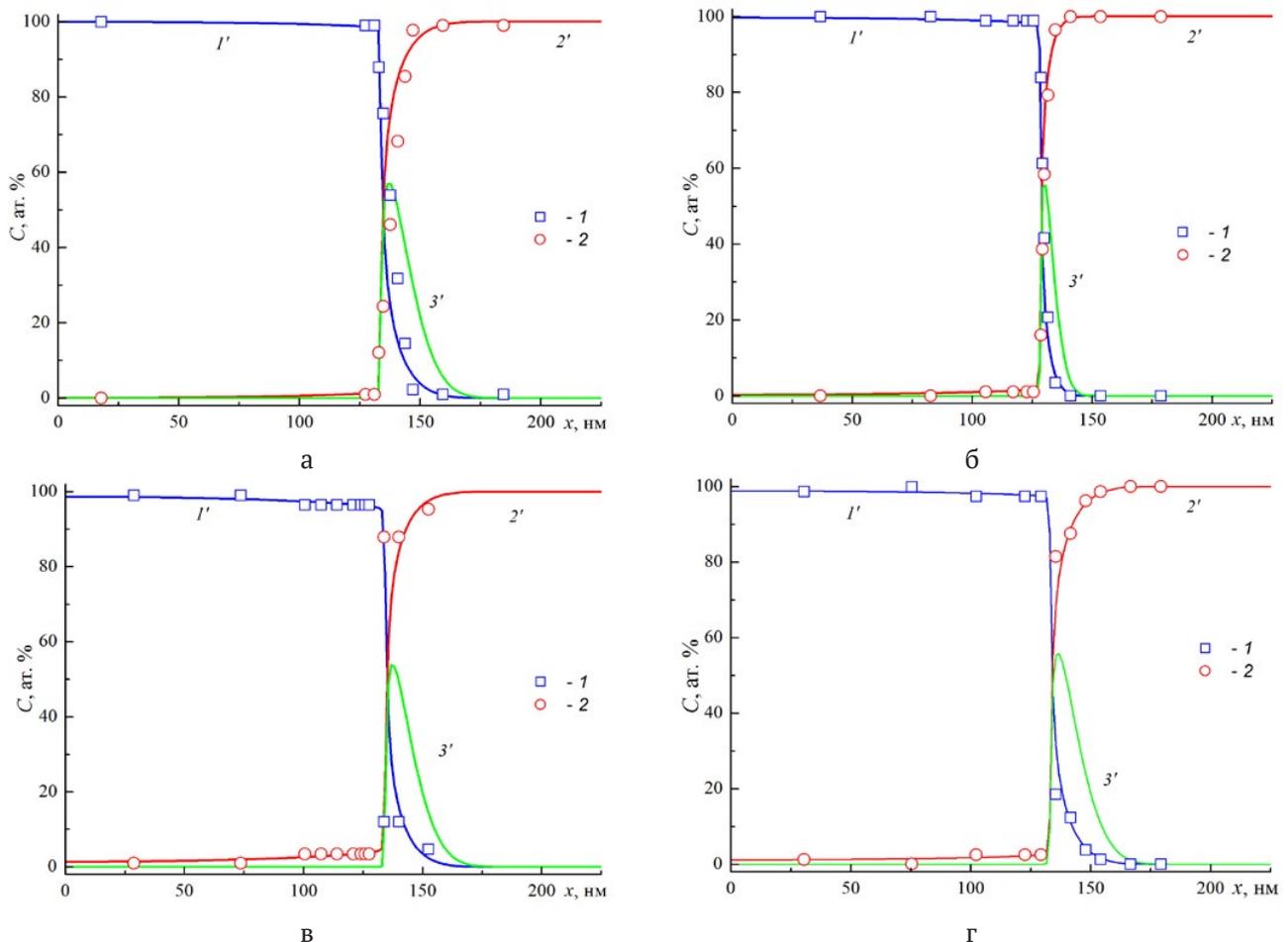


Рис. 6. Экспериментальные (метод РОР, символы 1, 2) и расчетные (кривые 1', 2', 3') распределения по глубине системы плёнка Nb – моно-Si полной концентрации C ниобия (1'), кремния (2') и подвижной его части (3'). 1 – Nb, 2 – Si; кривые: 1' – Nb, 2' – Si после магнетронного распыления и вакуумного отжига в режиме $T = 673 \text{ K}$, $t = 30 \text{ мин}$

ные центры, на которые кремний захватывается с высвобождением свободного ниобия. Таким образом, растворение кремния в плёнке ниобия будем представлять, как процесс его реакционной зернограничной диффузии в межзёрненном пространстве.

Стадия сегрегационного захвата кремния на межзёрненные ловушки осуществляется изначально по механизму физической сорбции и не сопровождается химическим взаимодействием с образованием силицидов. Она происходит в объёме пленки металла, носит топохимический характер и локализуется в её межзёрненном пространстве. Высокая дефектность межзёрненного пространства плёнки содержит достаточный свободный объём, обеспечивающий обменный сорбционный процесс при минимальных потерях энергии на деформацию связей.

Процесс образования твёрдого раствора кремния в плёнке ниобия будет ограничен концентрацией ловушек, составляющей долю r от общей концентрации металла.

В отношении ниобия будем полагать, что его диффузия и растворимость как примеси в монокристаллическом кремнии ограничены процессом распада твёрдого раствора ниобия в кремнии с образованием неподвижных многоатомных комплексов, содержащих собственные точечные дефекты кремния и атомы металла.

В [16] предложена математическая модель, описывающая процесс взаимодиффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью компонентов. Она предполагает неизменность мольного объёма системы и отсутствие изменения его состава в результате химических превращений. Теория [16] предполагает получение концентрационных распределений компонентов как решение краевой задачи, содержащих два уравнения диффузии с одним эффективным коэффициентом взаимодиффузии.

В [17] модель [16] применялась к анализу фазообразования в диффузионной зоне. В [18] модель [16] была развита применительно к описанию объёмных реакций силицидообразования в системе Ni – SiC. В [19] математическая форма [16] использовалась в количественной модели, развивающей модель [16] применительно к реакционной взаимодиффузии в двухслойных системах металл–оксид второго металла с ограниченной растворимостью компонентов. В [20] она развита на случай реакционной взаимодиффузии компонентов в условиях вакуумного отжига поликристаллических нестехиоме-

трических плёночных оксидных систем с ограниченной растворимостью. В [21] показана возможность использования математической формы модели [16] для описания процесса взаимодиффузии в системе тонкая поликристаллическая плёнка металла – монокристаллический кремний в условиях ограниченной растворимости компонентов.

В нашем случае качественная картина твёрдофазного взаимодействия в системе тонкая плёнка Nb – моно-Si в процессе вакуумного отжига также предполагает постоянство мольного объёма. Поэтому используем математический формализм теории [17] для описания процесса реакционной взаимодиффузии в ней. Диффузионно-реакционные уравнения для компонентов системы тонкая плёнка Nb – моно-Si имеют вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_1 \cdot C_C \cdot C_A, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + k_1 \cdot C_A \cdot C_C - k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B - k_3 \cdot C_B \cdot C_C, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{Bt}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Bt}}{\partial x} \right) + k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{Ct}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Ct}}{\partial x} \right) - k_2 \cdot C_B \cdot C_{Ct}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{Cp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Cp}}{\partial x} \right) + k_3 \cdot C_B \cdot C_C, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B - k_3 \cdot C_B \cdot C_C, \quad (6)$$

где t – время, x – глубина, отсчитываемая от внешней поверхности плёнки ниобия; $C_A, C_B, C_{Bt}, C_{Ct}, C_{Cp}, C_C$ – концентрация кремния (A) в узлах кристаллической решётки кремния, подвижного кремния (B), образующегося в результате взаимодействия ниобия с кремнием; кремния (Bt), захваченного на ловушки в межзёрненном пространстве плёнки ниобия; свободных ловушечных центров (C_t) для подвижного кремния в межзёрненном пространстве плёнки ниобия; неподвижных комплексов (C_p) в кремнии, содержащих атом ниобия и кремния; и подвижного ниобия (C) соответственно; k_1, k_2 и k_3 – константы скорости генерации свободного кремния B, захвата его на межзёрненные ловушки в ниобии и образования комплексов ниобий-кремний C_p соответственно.

Для эффективного коэффициента взаимодиффузии использовалось соотношение:

$$D^* = \frac{D_B \cdot C_C + D_C \cdot C_B}{C_{tot}}, \quad (7)$$

где D_B и D_C – индивидуальные коэффициенты диффузии подвижных компонентов – свободного кремния В и ниобия С соответственно, $C_{tot} = C_A + C_B + C_C + C_{cp} + C_{bt} + C_{ct}$ – общая (суммарная) концентрация всех компонентов системы.

В том случае, когда значения индивидуальных коэффициентов диффузии подвижных компонентов системы существенно отличаются друг от друга, МФГ Nb/Si в выбранной системе отсчёта будет перемещаться, при этом неподвижные компоненты системы будут играть роль инертных меток в опыте Смигельскаса и Киркендалла [22].

В качестве граничного условия для всех компонентов системы полагалось условие отражения:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = \frac{\partial C_{cp}}{\partial x} = \frac{\partial C_{bt}}{\partial x} = \frac{\partial C_{ct}}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

при $x = 0$ и $x = L$,

где L – толщина области решения в кремнии.

В качестве начальных использовались следующие условия:

$$C_A(x,0) = 0, C_{ct}(x,0) = r \cdot N_{sc}, C_C(x,0) = (1 - r) \cdot N_{sc}, \quad (9)$$

при $0 \leq x \leq h$,

$$C_A(x,0) = N_{sa}, C_{ct}(x,0) = 0, C_C(x,0) = 0, \quad (10)$$

при $h < x \leq L$,

$$C_B(x,0) = 0, C_{bt}(x,0) = 0, C_{cp}(x,0) = 0 \quad (11)$$

при всех $0 \leq x \leq L$,

где h – толщина пленки ниобия, $N_{sa} = 4.98 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – собственная концентрация атомов Si, $N_{sc} = 5.55 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – собственная концентрация атомов ниобия, r – доля ловушек для атомов кремния в межзёрненном пространстве плёнки ниобия.

Для численного решения системы диффузионно-реакционных уравнений (1)–(6) с зависимым от концентрации эффективным коэффициентом взаимодиффузии (7) использовались неявные консервативные разностные схемы и метод факторизации [23].

Параметрами модели являлись: индивидуальные коэффициенты диффузии кремния и ниобия, константы скорости k_1 , k_2 и k_3 , а также r .

На рис. 6а–с представлены результаты численного моделирования (кривые 1', 2') в срав-

нении с полученными методом POP экспериментальными концентрационными распределениями Nb и Si по глубине системы плёнка Nb – моно-Si (точки 1, 2) после магнетронного распыления Nb на монокристаллический кремний и вакуумного отжига при изохронном отжиге при $t = 30$ мин в диапазоне температур $T = 423\text{--}673$ К.

Хорошее приближение экспериментальных и расчётных распределений достигнуто при одинаковых значениях $k_1 = 1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_3 = 1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$, $r = 0.028$. Индивидуальный коэффициент диффузии ниобия в исследуемой системе в условиях эксперимента составил значение $D_{Nb} = 4.0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$, а для кремния определена температурная зависимость вида (рис. 7):

$$D_{Si} = 3.0 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-0.216 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (12)$$

В [24] при изучении взаимной диффузии при отжиге в температурном диапазоне 423–523 К аморфных мультислоев Si–Nb, полученных методом ионно-лучевого распыления с повторяющейся толщиной пленок 3.2 нм, был определён коэффициент взаимодиффузии $D' = 2.2 \cdot 10^{-18} \cdot \exp(-0.55 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$. Низкое значение предэкспоненциального множителя авторы объясняют высокой концентрацией ловушек в аморфном кремнии [24].

Как видно из полученных данных, доминирующим диффузантом в исследуемой системе является подвижный кремний (кривые 3' на рис. 6а–г). Максимум его распределения локализуется на МФГ Nb/Si.

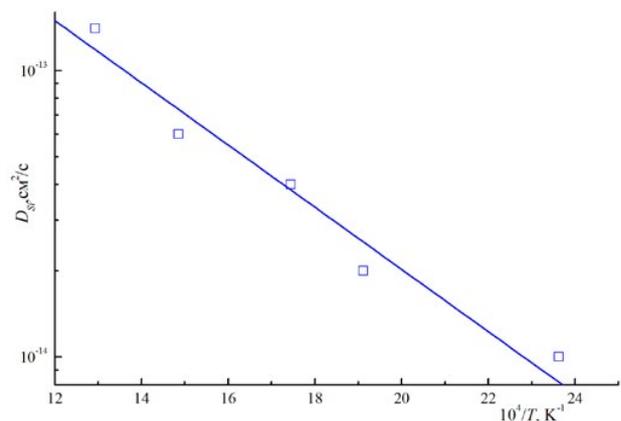


Рис. 7. Температурная зависимость индивидуального коэффициента диффузии кремния в системе плёнка Nb – моно-Si. Точки – результаты численного анализа; кривая – аппроксимация уравнением Аррениуса (12)

4. Заключение

Полученные на монокристаллическом кремнии методом магнетронного распыления с последующим отжигом в вакууме тонкие плёнки ниобия были поликристаллическими с размером зерна ~ 32 нм. МФГ Nb/Si имеет вид переходной по концентрации области, свидетельствующей о взаимной диффузии компонентов в системе поликристаллическая плёнка ниобия – монокристаллический кремний. Этот процесс исследовался методом моделирования. Была разработана модель, учитывающая ограниченную растворимость компонентов. Модель описывает растворимость кремния в межзёренном пространстве ниобия с сегрегацией его на межзёренных ловушках, а также растворимость металла в кремнии, ограниченную процессом комплексообразования. Она применима к описанию перераспределения компонентов до условий синтеза, обеспечивающих химическое взаимодействие ниобия с кремнием и образование силицидов.

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в системе плёнка Nb – моно-Si в рамках модели установлено, что в исследуемой диффузионной паре доминирующим диффузантом является кремний. Определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии ниобия и кремния в температурном диапазоне 423–773 К, а также доля ловушек для атомов Si в межзёренном пространстве Nb.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Bromley D., Wright A. J., Jones L. A. H., ... O'Brien L. Electron beam evaporation of superconductor-ferromagnet heterostructures. *Scientific Reports*. 2022;12(1): 7786. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11828-y>
2. Yusuf S.; Iii R. M. O.; Jiang J. S.; Sowers C. H.; Bader S. D.; Fullerton E. E.; Felcher G. P. Magnetic profile in Nb/S isuperconducting multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999; 198–199(1-3): 564–566. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(98\)01215-3](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(98)01215-3)

3. Modi M. H., Rai S. K., Idir M., Schaefer F., Lodha G. S. NbC/Si multilayer mirror for next generation EUV light sources. *OptExpress*. 2012;14: 15114–15120. <https://doi.org/10.1364/OE.20.015114>
4. Ichimaru, S.; Ishino, M.; Nishikino, ... Oku, S. Irradiation damage test of Mo/Si, Ru/Si and Nb/Si multilayers using the soft X-ray laser built at QST. In: Kawachi, T., Bulanov, S., Daido, H., Kato, Y. (eds) *X-Ray Lasers 2016. ICXRL 2016*. Springer Proceedings in Physics, vol. 202. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73025-7_45
5. Jang S.-Y.; Lee S.-M.; Baik H.-K. Tantalum and niobium as a diffusion barrier between copper and silicon. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1996;7(4): 1736–1738. <https://doi.org/10.1007/BF00188954>
6. Schlesinger M. E., Okamoto H., Gokhale A. B., Abbaschian, R. (1993). The Nb-Si (Niobium-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1993;14(4): 502–509. <https://doi.org/10.1007/bf02671971>
7. Chandrasekaran A., van de Kruijs R. W. E., Sturm J. M., Bijkerk F. Nb texture evolution and interdiffusion in Nb/Si-layered systems. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(26): 31260–31270. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06210>
8. Saito S., Takashima T., Horiuchi T., Miura S., Narita, T. Investigation of the cross-sectional structure and isothermal section at 1150°C of a Nb–Re–Si alloy fabricated using a tetra-arc furnace. *Materials Transactions*. 2019;60(4): 611–615. <https://doi.org/10.2320/matertrans.m2018396>
9. Bruijn S., Van De Kruijs R. W. E., Yakshin A. E., Bijkerk F. In-situ study of the diffusion-reaction mechanism in Mo/Si multilayered films. *Applied Surface Science*. 2011;257: 2707–2711. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.049>
10. Huang Q., Zhang, J., ... Wang Z. Structure and stress studies of low temperature annealed W/Si multilayers for the X-ray telescope. *Express*. 2016;24: 15620. <https://doi.org/10.1364/oe.24.015620>
11. Zaytseva I., Abal'oshev O., Dłużewski P., ... Cieplak M. Z. Negative Hall coefficient of ultrathin niobium in Si/Nb/Si trilayers. *Physical Review B*. 2014;90(6). <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.060505>
12. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир; 1982. 576 с.
13. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc diffusion in alpha-brass. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1947;171: 130–142.
14. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display Program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data Base, International Centre for Diffraction Data, 1997.

15. Brandon D., Kaplan W.D. Microstructural Characterization of Materials. John Wiley & Sons Ltd. 1999. 409 p.
16. Darken L. S., Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1948;175: 84–201. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0177-7>
17. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах* / Под ред. К. П. Гурова. М.: Наука; 1981. 352 с.
18. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов. *Физика и техника полупроводников*. 2009;43(7): 917–923. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20317760>
19. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019;85(9):35–41. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>
20. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 430–437. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>
21. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модель взаимодиффузии при формировании тонких плёнок металлов на монокристаллическом кремнии в условиях ограниченной растворимости компонентов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1), 129–135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9063>
22. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc diffusion in alpha-brass. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1947;171: 130–142.
23. Самарский А. А. *Теория разностных схем*. М.: Наука; 1977. 656 с.
24. Zhang M., Yu W., Wang W. H., Wang, W. K. Interdiffusion in compositionally modulated amorphous Nb/Si multilayers. *Thin Solid Films*. 1996;287(1–2), 293–296. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(96\)08765-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(96)08765-2)

Информация об авторах

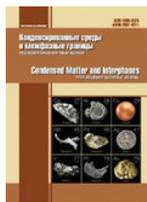
Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>
nafonin@vspsu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>
kcmf@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2023; принята к публикации 15.02.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 577.325:602.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11257>

Биокатализаторы на основе комплексов углеродных наноматериалов с цистеиновыми протеазами: их стабильность и каталитическая активность

С. С. Гончарова¹, Е. А. Щеголеватых¹, Д. А. Жукалин¹, М. Г. Холявка^{1,2✉}, В. Г. Артюхов¹

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

² ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
ул. Университетская, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация

Аннотация

Работа направлена на разработку и исследование биокатализаторов на основе комплексов цистеиновых протеаз с фуллеренами и углеродными нанотрубками.

При образовании комплекса фицина с фуллеренами и углеродными нанотрубками активность гибридных препаратов составляла 70 и 45 % соответственно. При формировании комплексов папаина с фуллеренами и углеродными нанотрубками протеолитическая способность фермента осталась на прежнем уровне для образцов с фуллереном и уменьшилась на 27 % для препаратов с углеродными нанотрубками. Образование комплексов бромелина с фуллеренами и углеродными нанотрубками способствовало уменьшению протеолитической активности биокатализатора на 18 и 48 % по сравнению со свободным энзимом. При определении стабильности комплексов наноматериалов и цистеиновых протеаз в ходе 7-дневной инкубации в 0.05 М трис-НСl буфере (рН 7.5) при 37 °С выявлялось снижение протеолитической активности образцов.

Комплексообразование с углеродными наночастицами и фуллеренами повышало устойчивость фицина и бромелина, в то время как стабильность папаина в комплексах оставалась на прежнем уровне.

Ключевые слова: цистеиновые протеазы, фицин, папаин, бромелин, фуллерены, углеродные нанотрубки

Благодарности: Работа выполнена за счет средств Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Гончарова С. С., Щеголеватых Е. А., Жукалин Д. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г. Биокатализаторы на основе комплексов углеродных наноматериалов с цистеиновыми протеазами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 343–349. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11257>

For citation: Goncharova S. S., Shchegolevatykh E. A., Zhukalin D. A., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. Biocatalysts based on complexes of carbon nanomaterials with cysteine proteases. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 343–349. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11257>

✉ Холявка Марина Геннадьевна, e-mail: holyavka@rambler.ru

© Гончарова С. С., Щеголеватых Е. А., Жукалин Д. А., Холявка М. Г., Артюхов В. Г., 2023



1. Введение

Углеродные материалы представляют огромный интерес для различных областей науки. В настоящее время наблюдается значительный рост исследований, направленных на увеличение сфер применения углеродных наноматериалов, в том числе фуллеренов и нанотрубок. Эти наноструктуры в той или иной степени рассматриваются как возможные синтоны при создании биологически активных веществ [1].

Фуллерены – это новая аллотропная модификация углерода. Молекула фуллерена является полый каркасной молекулой сфероидальной формы, которая состоит из четного числа ковалентно связанных атомов углерода, расположенных в вершинах шести- или пятиугольных циклов [2]. Внутри молекулы имеется полость, в которую можно ввести атомы и молекулы других веществ [3]. Установлено, что фуллерены оказывают стабилизирующее действие на ферменты, предохраняя их от термической инактивации и окисления [4]. Фуллерены могут оказывать в биологических системах как антиоксидантное действие, присоединяя активные формы кислорода, так и окислительное, благодаря фотосенсибилизирующим свойствам. Обладающие мембранотропным действием липофильные молекулы фуллеренов взаимодействуют с различными биологическими структурами и могут изменять функции этих структур, увеличивая липофильность активной молекулы. Существуют примеры адресной доставки фуллеренами некоторых терапевтических агентов [5], также известно их применение для рентгеновской визуализации, в качестве ингибиторов процессов размножения вируса иммунодефицита человека и химиотерапевтических агентов. Отличительной чертой фуллеренов является способность сочетать несколько функций, что делает их перспективными тераностиками. Тераностика открывает новый путь к персонализированной наномедицине, когда ход лечения можно контролировать и, таким образом, адаптировать для каждого пациента индивидуально [6–8].

Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные цилиндрические полые структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, длиной в десятки микрон, а в некоторых случаях до сантиметра, которые образованы одним или несколькими свернутыми в бесшовную трубку графеновыми листами. Среди их достоинств стоит отметить большую удельную поверхность, высокую стабильность, прочность, теплопроводность, необычные элек-

тронные и эмиссионные свойства [5]. Удельная поверхность углеродных нанотрубок составляет от 150 до 1500 м²·г⁻¹, что во много раз превосходит этот показатель у фуллеренов [9, 10]. Углеродные нанотрубки имеют высокий потенциал в качестве безопасных и эффективных альтернатив существующим методам доставки лекарств: могут проходить через мембраны вместе с терапевтическими препаратами, вакцинами и нуклеиновыми кислотами вглубь клетки к мишеням-субстратам; служат идеальными нетоксичными носителями, которые в некоторых случаях повышают растворимость лекарственного средства, что приводит к его большей эффективности и безопасности [11]. На основе углеродных нанотрубок были разработаны тест-полоски для определения эстрогена и прогестерона, микроматрицы для обнаружения ДНК и белков, а также датчики NO₂ и сердечного тропонина. Подобные сенсоры использовались для обнаружения газов и токсинов [12–14].

Высокая специфичность ферментативного катализа дает возможность получить большой выход целевого продукта и сделать практически безотходное производство. Протеолитические ферменты растительного происхождения часто используют в медицине, наиболее популярными среди них являются фицин (КФ 3.4.22.3), бромелин (КФ 3.4.22.32) и папаин (КФ 3.4.22.2) [15, 16].

Фицин (КФ 3.4.22.3) получают из растений рода *Ficus*. Он относится к группе цистеиновых протеолитических ферментов. Молекулярная масса фермента – 25–26 кДа. Фицин имеет широкий диапазон значений pH (6.5–9.5), в которых он проявляет высокую активность [17]. Изоэлектрическая точка фермента равна 9.0. Молекула фицина состоит из одной полипептидной цепи с N-концевым остатком лейцина [18–20]. Фицин обладает антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Кроме того, доказаны его противовоспалительные, антигельминтные, антитромботические, фибринолитические, противораковые свойства и иммуномодулирующие эффекты [21, 22].

Папаин (КФ 3.4.22.2) выделяют из дынного дерева – папайи (*Carica papaya*). Молекулярная масса папаина – 23 кДа. Энзим состоит из 212 аминокислотных остатков, где на N-конце находится изолейцин, а на C-конце – аспарагин. Папаин имеет высокую активность в разных средах: при pH 5.0–7.5 он гидролизует белки, пептиды, амиды. Наиболее благоприятная темпе-

ратура для функционирования фермента находится в диапазоне 50–60 °С. Изoeлектрическая точка равна 8.75 [23–25]. Папаин способен расщеплять белки с большей скоростью и эффективностью, чем многие ферменты животного и бактериального происхождения, способен увеличивать скорость заживления ран, пролежней и трофических ран, обладает противовоспалительными свойствами, позволяет другим лекарственным препаратам проникать через кожные покровы, не нарушая их целостности [26–29].

Бромелин (КФ 3.4.22.32) относится к протеолитическим ферментам растительной природы, которые получают из ананаса. Молекулярная масса бромелина составляет 33 кДа, а изoeлектрическая точка – 9.55. Наиболее благоприятная температура для работы фермента – 62 °С, а рН – 7.0 [30, 31]. Бромелин применяют для улучшения пищеварения, смягчения симптомов воспалительных процессов, снижения отека и повышения скорости регенерации тканей. Он характеризуется противораковыми свойствами, может предотвращать возникновение тромбов, ускоряет процессы репарации тканей при деполимеризации межклеточных структур, меняет проницаемость сосудов, обладает иммуномодулирующим действием [32–35].

Однако есть несколько причин, препятствующих масштабному применению ферментов: неустойчивость препаратов при различных воздействиях, высокая себестоимость, невозможность их многократного использования. Эти проблемы можно в значительной мере преодолеть, если применять ассоциированные ферменты, которые более стабильны и обладают пролонгированным действием [36, 37].

В связи с вышесказанным, цель настоящей работы – разработка биокатализаторов на основе комплексов цистеиновых протеаз с углеродными нанотрубками и фуллеренами и исследование их каталитической активности.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлись фицин, папаин, бромелин в качестве субстрата для гидролиза был выбран азоказеин (Sigma, США). Для комплексообразования использова-

ли следующие сертифицированные углеродные наноматериалы: нанотрубки Nanocyl-7000 (NANOCYL S.A.) с длиной 0.7–3.0 мкм и диаметром 5–35 нм; фуллерены C₆₀ «НеоТекПродукт» с чистотой 99.5 %.

Комплекс фермента с углеродными нанотрубками и фуллеренами получали следующим образом: раствор фермента (2 мг/мл в 50 мМ глициновом буфере, рН 10.0 и 9.0 для фицина и папаина, в 50 мМ трис-глициновом буфере, рН 9.0 для бромелина) смешивали в равных объемах с раствором углеродных нанотрубок и фуллеренов, выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. Протеазную активность полученных препаратов измеряли, как описано в [38].

Для определения размеров и поверхностных зарядов наночастиц использовали установку Nano Zetasizer ZS (Malvern Instruments, США), оснащенную He/Ne-лазером мощностью 4 мВт с $\lambda = 632.8$ нм, угол рассеяния составлял 173°.

3. Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов мы определили размеры и дзета-потенциал фуллеренов и углеродных нанотрубок. Параметры наночастиц представлены в табл. 1. Средний размер фуллеренов составил 113 нм, а углеродных нанотрубок 153 нм. Медианное значение дзета-потенциала составило –12 мВ для фуллеренов и –20 мВ для углеродных нанотрубок.

При образовании комплекса фицина с фуллеренами и углеродными нанотрубками активность комплексированных препаратов составляла 70 и 45 % соответственно от тех же значений для нативного энзима. При формировании комплексов папаина с фуллеренами и углеродными нанотрубками протеолитическая способность фермента осталась на прежнем уровне для фуллерена и уменьшилась на 27 % для углеродных нанотрубок. Образование комплексов бромелина с фуллеренами и углеродными нанотрубками способствовало уменьшению протеолитической активности на 18 и 48 % по сравнению со свободным энзимом (рис. 1).

В ходе выполнения экспериментов по определению остаточной активности цистеиновых протеаз при 37 °С в 0.05 М трис-НСl буфере с

Таблица. 1. Параметры наночастиц

Наночастицы	Средний размер, нм	Диапазон размеров, нм	Медианное значение дзета-потенциала, мВ	Диапазон дзета-потенциалов, мВ
Фуллерены	113.8	91.2-141.8	–12.3	от –25.8 до 13.9
Углеродные нанотрубки	153.4	122.4-190.1	–20.1	от –35.7 до –5.99

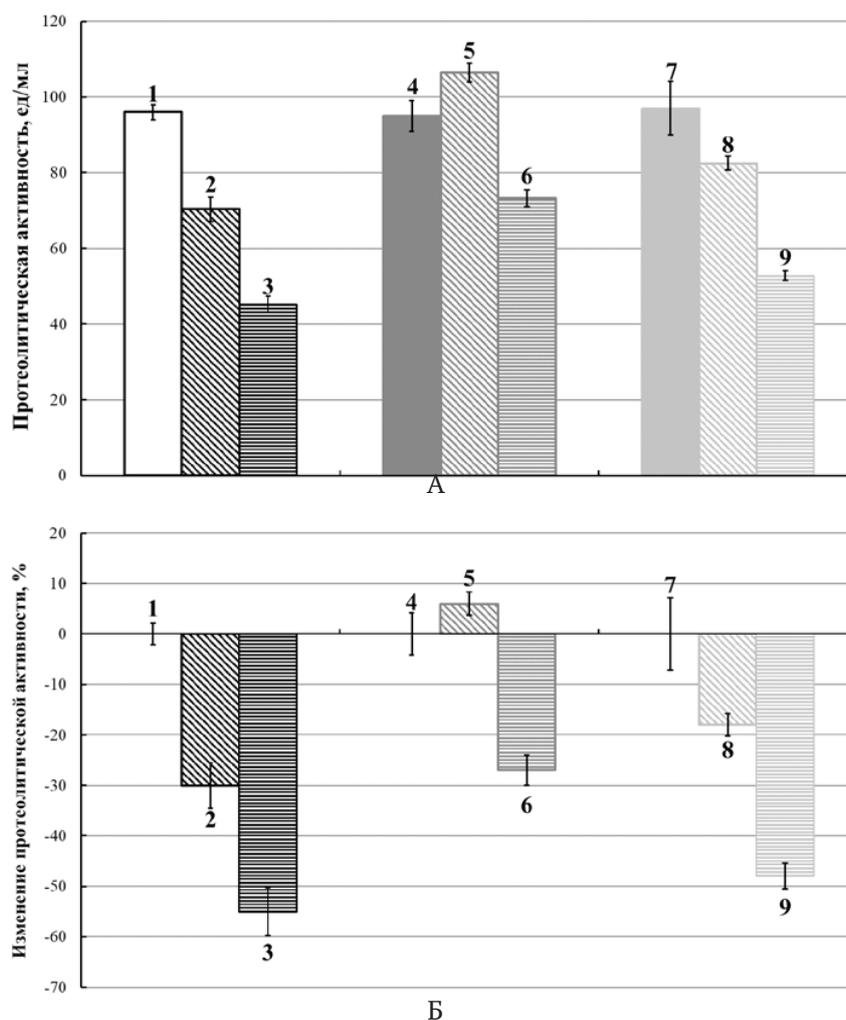


Рис. 1. Каталитическая активность фицина, папаина, бромелина, ед/мл (А) и ее изменение, % (Б): растворимый фицин (1); фицин в комплексе с фуллереном (2); фицин в комплексе с углеродными нанотрубками (3); растворимый папаин (4); папаин в комплексе с фуллереном (5); папаин в комплексе с углеродными нанотрубками (6); растворимый бромелин (7); бромелин в комплексе с фуллереном (8); бромелин в комплексе с углеродными нанотрубками (9). За 100 % принята активность свободных ферментов при оптимальных условиях гидролиза

pH 7.5, свободных и в комплексе с фуллеренами и углеродными нанотрубками в течение 7 дней происходило снижение активности всех испытуемых образцов.

Раствор нативного фицина после инкубации продолжительностью 7 дней сохранял 8 % от своей первоначальной протеолитической активности, его комплексы с фуллеренами и углеродными нанотрубками проявляли соответственно 46 и 43 % своей способности гидролизовать азоказеин. Нативный папаин после инкубации в течение 7 дней сохранял 15 % своей активности, а образцы папаина с фуллеренами и углеродными нанотрубками проявляли 27 и 22 %. Раствор бромелина сохранял

13 % своей протеолитической активности после 7 дневной инкубации, в то время как комплексы с фуллеренами и углеродными нанотрубками – 26 и 29 % (рис. 2).

4. Заключение

Таким образом, в ходе проделанной работы нам удалось получить комплексы цистеиновых протеаз с фуллеренами и углеродными нанотрубками. Папаин в комплексе с фуллеренами показал более высокие значения протеолитической активности по отношению к азоказеину, чем другие изучаемые нами биокатализаторы.

При определении стабильности комплексов наноматериалов и цистеиновых протеаз

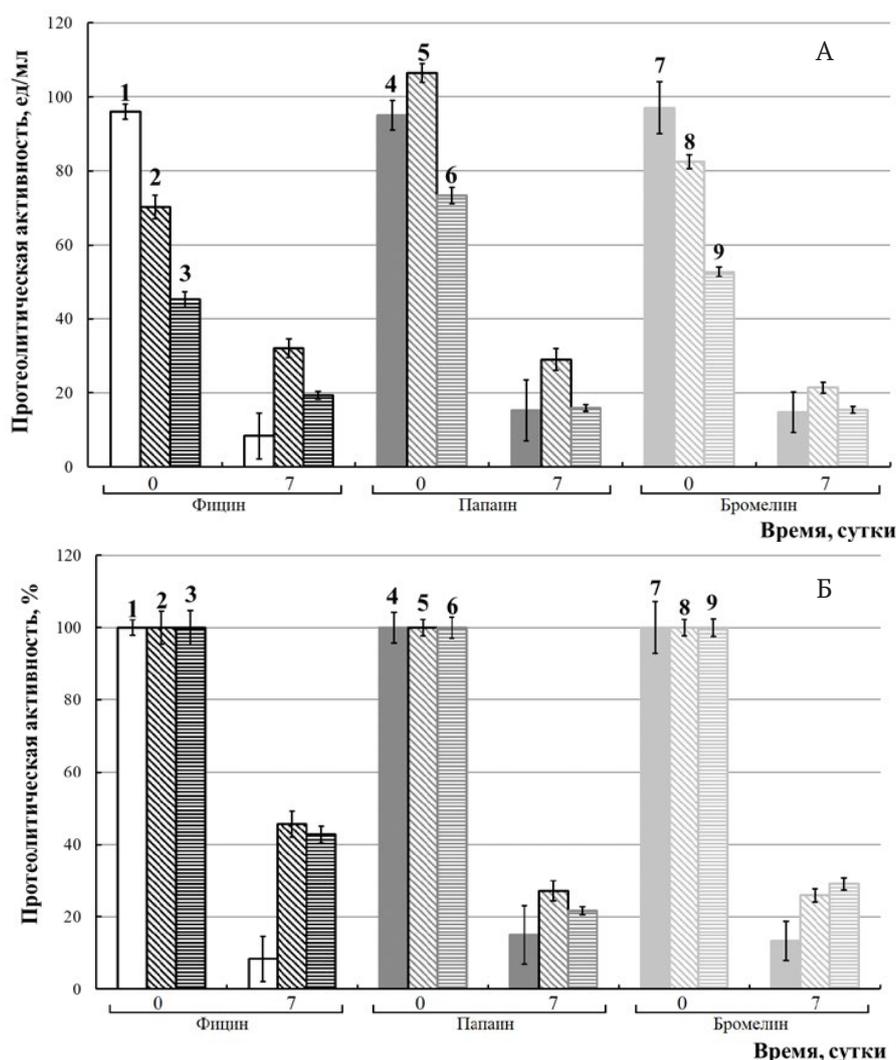


Рис. 2. Остаточная каталитическая активность фичина, папаина, бромелина после инкубации образцов при 37 °С (А – в ед/мл раствора или суспензии, Б – в % от первоначального уровня): растворимый фичин (1); фичин в комплексе с фуллереном (2); фичин в комплексе с углеродными нанотрубками (3); растворимый папаин (4); папаин в комплексе с фуллереном (5); папаин в комплексе с углеродными нанотрубками (6); растворимый бромелин (7); бромелин в комплексе с фуллереном (8); бромелин в комплексе с углеродными нанотрубками (9). Протеолитическую активность образцов, наблюдаемую без их предварительной инкубации и при оптимальных условиях гидролиза, принимали за 100 %

выявлялось снижение протеолитической активности образцов в течение 7 дней. Комплексообразование как с фуллеренами, так и с углеродными нанотрубками повышало устойчивость фичина и бромелина, в то время как стабильность папаина в комплексах оставалась на уровне свободного фермента.

Конфликт интересов

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

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Список литературы

1. Думпис М. А., Николаев Д. Н., Литасова Е. В., Ильин В. В., Брусина М. А., Пиотровский Л. Б. Биологическая активность фуллеренов – реалии и перспективы. *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. 2018;16(1): 4–20. <https://doi.org/10.17816/RCF1614-20>
2. Churilov G. N., Vnukova N. G., Dudnik A. I., ... Samoylova N. A. A method and apparatus for high-throughput controlled synthesis of fullerenes

- and endohedral metal fullerenes. *Technical Physics Letters*. 2016;42(5): 475–477. <https://doi.org/10.1134/S1063785016050072>
3. Melker A. I., Krupina M. A., Matvienko A. N. Nucleation and growth of fullerenes and nanotubes having three-fold t-symmetry. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;2: 37–53. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-37-53>
 4. Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Goloshchapov D. L., Bityutskaya L. A. Formation of nanostructures from colloidal solutions of silicon dioxide and carbon nanotubes. *Technical Physics Letters*. 2015;41(2): 157–159. <https://doi.org/10.1134/S1063785015020297>
 5. Постнов В. Н., Родинков О. В., Москвин Л. Н., Новиков А. Г., Бугайченко А. С., Крохина О. А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования. *Успехи химии*. 2016;85(2): 115–138. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25135506>
 6. Rašović I. Water-soluble fullerenes for medical applications. *Materials Science and Technology*. 2017;33(7): 777–794. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1198114>
 7. Krishna V., Singh A., Sharma P., ... Moudgil B. Polyhydroxy fullerenes for non-invasive cancer imaging and therapy. *Small*. 2010;6(20): 2236–2241. <https://doi.org/10.1002/sml.201000847>
 8. Chen Z., Ma L., Liu Y., Chen C. Applications of functionalized fullerenes in tumor theranostics. *Theranostics*. 2012;2(3): 238–250. <https://doi.org/10.7150/thno.3509>
 9. Bryantsev Ya. A., Arhipov V. E., Romanenko A. I., Berdinsky A. S., Okotrub A. V. Control conductance of single walled carbon nanotubes films during synthesis. *Journal of Siberian Federal Universit. Mathematics and Physics*. 2018;11(2): 222–226. <https://doi.org/10.17516/1997-1397-2018-11-2-222-226>
 10. Двужилова Ю. В., Двужиллов И. С., Белоненко М. Б. Трехмерные световые пули в оптически анизотропном кристалле с углеродными нанотрубками. *Известия Российской Академии наук*. 2022;86(1): 68–7249. <https://doi.org/10.31857/S0367676522010094>
 11. De Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart A. J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*. 2013;339(6119): 535–539. <https://doi.org/10.1126/science.1222453>
 12. Zare Y., Rhee K. Y. Моделирование параметра передачи напряжений на границе раздела в полимерных нанокмползитах с углеродными нанотрубками. *Физическая мезомеханика*. 2020;23(2): 94–99. <https://doi.org/10.24411/1683-805X-2020-12010>
 13. Ahmad A., Kholoud M. M., Abou E., Reda A. A., Abdulrahman A. W. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012;5(1): 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
 14. Ibrahim K. S. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*. 2013;14(3): 131–144. <https://doi.org/10.5714/cl.2013.14.3.131>
 15. Holyavka M., Faizullin Dzh., Koroleva V., ... Artyukhov V. Novel biotechnological formulations of cysteine proteases, immobilized on chitosan. Structure, stability and activity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;180: 161–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.016>
 16. Ol'shannikova S. S., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. Method development for ficin entrapment into gels based on food-grade chitosan and chitosan succinate. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021;54(10): 1067–1070. <https://doi.org/10.1007/s11094-021-02321-3>
 17. Silva M. Z. R., Oliveira J. P. B., Ramos M. V., ... Freitas C. D. T. Biotechnological potential of a cysteine protease (CpCP3) from *Calotropis procera* latex for cheesemaking. *Food Chemistry*. 2020;307: 125574. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125574>
 18. Sun Y., Pan Y, Jiang W., ... Zhou L. The inhibitory effects of ficin on streptococcus mutans biofilm formation. *Biomed Research International*. 2021;2021: 11. <https://doi.org/10.1155/2021/6692328>
 19. Hamed M. B., El-Badry M. O., Fahmy A. S., Kandil E. I., Borai I. H. A contradictory action of pro-coagulant ficin by a fibrinolytic serine protease from Egyptian *Ficus carica* latex. *Biotechnology Reports*. 2020;27: e00492. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00492>
 20. Uba G., Manogaran M., Shukor M. Y. A., Gunasekaran B., Halmi M. I. E. Improvement of ficin-based inhibitive enzyme assay for toxic metals using response surface methodology and its application for near real-time monitoring of mercury in marine waters. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(22): 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijerph17228585>
 21. Olshannikova S., Koroleva V., Holyavka M., Pashkov A., Artyukhov V. Covalent Immobilization of Thiol Proteinases on Chitosan. *The 1st International Electronic Conference on Catalysis Sciences*. 2020;2(1): 7. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07527>
 22. Silva-López R. E., Gonçalves R. N. Therapeutic proteases from plants: biopharmaceuticals with multiple applications. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*. 2019;6(2): 101–109. <https://doi.org/10.15406/jabb.2019.06.00180>
 23. McKerrow J. H. The diverse roles of cysteine proteases in parasites and their suitability as drug targets. *PLOS Neglected Tropical Diseases*. 2018;12(8): e0005639. <https://doi.org/10.1371/journal.pntd.0005639>
 24. Rieder A. S., Deniz B. F., Netto C. A., Wyse A. T. S. A review of in silico research, SARS-CoV-2, and neurodegeneration: focus on papain-like protease. *Neurotoxicity Research*. 2022;40(5): 1553–1569. <https://doi.org/10.1007/s12640-022-00542-2>

25. Sokolova R. S. Papain medication of hemophthalmos. *The Russian Annals of Ophthalmology*. 1976;92(4): 54–56.

26. Семашко Т. А., Лысогорская Е. Н., Оксенойт Е. С., Бачева А. В., Филиппова И. Ю. Химико-энзиматический синтез новых флуорогенных субстратов цистеиновых протеиназ семейства папаина. *Chemoenzymatic synthesis of new fluorogenous substrates for cysteine proteases of the papain family. Биоорганическая химия*. 2008;34(3): 376–381. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9989814>

27. Rinaldi F., Tengattini S., ... Peters B. Monolithic papain-immobilized enzyme reactors for automated structural characterization of monoclonal antibodies. *Frontiers in Molecular Biosciences*. 2021;8: 765683. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.765683>

28. Pankova S. M., Sakibaev F. A., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. A possible role of charged amino-acid clusters on the surface of cysteine proteases for preserving activity when binding with polymers *Biophysics*. 2022;67(1): 8–14. <https://doi.org/10.1134/S0006350922010146>

29. Hu R., Chen G., Li Y. Production and characterization of antioxidative hydrolysates and peptides from corn gluten meal using papain, ficin, and bromelain. *Molecules*. 2020;25(18): 4091. <https://doi.org/10.3390/molecules25184091>

30. Koroleva V. A., Olshannikova S. S., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. Thermal inactivation of cysteine proteases: the key stages. *Biophysics*. 2021;66(3): 364–372. <https://doi.org/10.1134/S0006350921030088>

31. Ribeiro J. S., Barboza A. da S., Cuevas-Suárez C. E., da Silva A. F., Piva E., Lund R. G. Novel in-office peroxide-free tooth-whitening gels: bleaching effectiveness, enamel surface alterations, and cell viability. *Scientific Reports*. 2020;10: 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66733-z>

32. Aider M. Potential applications of ficin in the production of traditional cheeses and protein hydrolysates. *JDS Communications*. 2021;2(5): 233–237. <https://doi.org/10.3168/jdsc.2020-0073>

33. Ebrahimian M., Hashemi M., Mahvelati F., Malaekheh-Nikouei B., Hashemi E., Oroojalian F. Bromelain loaded lipid-polymer hybrid nanoparticles for oral delivery: formulation and characterization. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2022;194: 3733–3748. <https://doi.org/10.1007/s12010-022-03812-z>

34. Kumar R., Sharma N., Khurana N., Singh S. K., Satija S., Mehta M., Vyas M. Pharmacological evaluation of bromelain in mouse model of Alzheimer's disease. *NeuroToxicology*. 2022;90: 19–34. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2022.02.009>

35. Ma X., Chen Z., Li C., ... Lin F. Fabrication of immobilized bromelain using cobalt phosphate mate-

rial prepared in deep eutectic solvent as carrier. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2022;210: 112251. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112251>

36. Smirnova N. N., Pokryshkina A. S., Smirnov K. V. Immobilization of reactive dyes on the surface of ultrafiltration membranes based on poly-m-phenyl-enisophthalamide. *ChemChemTech*. 2022;65(1): 30–37. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6378>

37. Ol'shannikova S. S., Red'ko Y. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyvka M. G., Artyukhov V. G. Preparation of papain complexes with chitosan microparticles and evaluation of their stability using the enzyme activity level. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022;55: 1240–1244. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02564-8>

38. Sabirova A. R., Rudakova N. L., Balaban N. P., ... Sharipova M. R. A novel secreted metzincin metalloproteinase from *Bacillus intermedius*. *FEBS Letters*. 2010;584 (21): 4419–4425. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2010.09.049>

Информация об авторах

Гончарова Светлана Сергеевна, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3381-2008>

Olshannikovas@gmail.com

Щеголеватых Екатерина Александровна, студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6861-4776>

Жукалин Дмитрий Алексеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0754-4989>

d.zhukalin@mail.ru

Холявка Марина Геннадьевна, д. б. н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация), профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета (Севастополь, Российская Федерация).

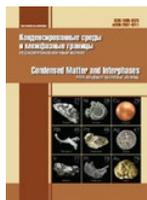
<https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>

holyavka@rambler.ru

Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

artyukhov@bio.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2023; одобрена после рецензирования 07.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

Формирование плазмон-экситонных наноструктур с нелинейно-оптическим откликом на основе квантовых точек и наночастиц металлов

А. И. Звягин✉, Т. А. Чевычелова, А.С. Перепелица, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Актуальной задачей является установления условий формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек и плазмонных наночастиц, обеспечивающих уникальные нелинейно-оптические свойства. В работе продемонстрировано формирование плазмон-экситонных наноструктур на основе гидрофильных коллоидных квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, Ag_2S и наночастиц металлов.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения и люминесценции выполнено обоснование формирования плазмон-экситонных гибридных наноструктур. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX*TRA (Швейцария), свидетельствуют о кубической кристаллической структуре ($F\bar{4}3m$) синтезированных квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и моноклинной ($P2_1/C$) кристаллической решетке Ag_2S . Методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что плазмонные наночастицы являются центрами адсорбции для квантовых точек. Определены средние размеры исследуемых образцов коллоидных квантовых точек Ag_2S (2.6 нм), $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (2.0 нм) и наночастиц металлов: наносферы серебра (10 нм), наностержни золота (4×25 нм). В смесях квантовых точек и плазмонных наночастиц установлена трансформация спектров экстинкции света смесей и тушение люминесценции квантовых точек. Методом Z-сканирования на длинах волн 355 нм и 532 нм в поле наносекундных лазерных импульсов определены нелинейно-оптические параметры исследуемых образцов. Найдены условия формирования гибридных наноструктур, обеспечивающие увеличение до 9 раз коэффициента нелинейного поглощения лазерных импульсов (355 нм и 532 нм) длительностью 10 нс за счет обратного насыщающегося поглощения, происходящего вследствие каскадных двухквантовых переходов на собственных и локальных состояниях коллоидных квантовых точек и подавление нелинейной рефракции.

Наблюдаемые изменения объяснены проявлением эффекта Перселла на состояниях квантовых точек в присутствии нанорезонаторов (наностержней золота и серебряных наносфер). Результаты данных исследований создают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения, а также квантовых сенсоров нового поколения.

Ключевые слова: нелинейная рефракция, нелинейное поглощение, квантовая точка, Ag_2S , $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, плазмонная наночастица, Z-скан

Источник финансирования: исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ № МК-4408.2022.1.2

Благодарности: исследования структурных свойств методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ВГУ».

Для цитирования: Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В. Формирование плазмон-экситонных наноструктур на основе квантовых точек и наночастиц металлов с нелинейно-оптическим откликом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

✉ Звягин Андрей Ильич, e-mail: andzv92@yandex.ru

© Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S. Formation of plasmon-exciton nanostructures based on quantum dots and metal nanoparticles with a nonlinear optical response. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

1. Введение

В последнее время перспективной и актуальной задачей является создание гибридных наноструктур с «плазмон-экситонным» взаимодействием, построенных на основе плазмонных наночастиц (НЧ) благородных металлов, полупроводниковых квантовых точек (КТ) и/или молекул красителей [1]. Интерес представляют свойства таких наноструктур, не характерные отдельным компонентам, прежде всего, оптические, особенно актуальна проблема их прогнозирования и управления. Они определяются как составом и спектральными резонансами компонентов, так и механизмами межмолекулярных взаимодействий. Проявление взаимодействия компонентов таких гибридных систем находят в спектрах поглощения и люминесценции КТ и экстинкции наночастиц. В случае люминесценции проявлением взаимодействия компонентов часто выступают признаки обмена электронными возбуждениями между компонентами наносистемы [2–4], а также эффекты плекситонной связи, возникающей при электронном возбуждении системы [1, 5–7]. В последнем случае принципиальное значение имеет настройка оптических резонансов компонентов структуры, то есть степень их перекрытия.

Отдельной задачей в физике плазмон-экситонных наноструктур является установление условий их формирования, обеспечивающих существенную модификацию нелинейно-оптических свойств их компонентов. Подобные системы могут быть использованы для квантовой сенсорики. В ряде работ обнаружена возможность модификации/гибридизации нелинейно-оптических свойств молекул красителей, адсорбированных на плазмонных наночастицах [4, 8, 9]. В подобных гибридных наноструктурах процессы переноса электронных возбуждений обеспечивают изменения нелинейно-оптического отклика. Взаимодействие в смесях сферических наночастиц золота и красителя метиленового голубого обеспечивает усиление обратного насыщенного поглощения за счет эффекта Перселла, проявляющегося в увеличении вероятности триплет-триплетного поглощения метиленового голубого [10]. Условия формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек и плазмонных наночастиц, обеспечивающих уникальные нелинейно-

оптические свойства до сих пор остаются невыясненными. Данная работа частично восполняет этот пробел и посвящена установлению закономерностей формирования плазмон-экситонных наноструктур на основе коллоидных квантовых точек Ag_2S (2.6 нм), $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ (2.0 нм), пассивированных тиогликолевой кислотой, и наночастиц серебра и золота, обеспечивающих усиление в 8–9 раз нелинейного поглощения в КТ.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые образцы синтезированы в рамках методик водного коллоидного синтеза. В синтезе коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), прекурсором серебра являлся водный раствор нитрата серебра (AgNO_3). В данный раствор вносили при постоянном перешивании водный раствор TGA, образовывался комплекс Ag-TGA. С повышением показателя pH раствора до 11, раствор становился прозрачным. Далее вносили в реактор водный раствор Na_2S в качестве источника серы. Молярные соотношения прекурсоров TGA/ AgNO_3 / Na_2S были как 2:1:0.5. Аналогичным образом синтезировали КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, за исключением того, что pH комплекса Zn(Cd)-TGA повышали до 7. Для удаления продуктов реакции после синтеза КТ высаживали центрифугированием с добавлением этанола и повторно диспергировали в воде.

Для формирования наностержней золота (Au НС) использовали многостадийный коллоидный синтез [11]. Водный раствор ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) использовали для выращивания цилиндрических НС, являясь одновременно слабым восстановителем и анизотропной средой. Исходно, затравочный раствор наносфер золота размером 3 нм получали путем восстановления водной золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 (7 мкл, 0.36 моль) раствором NaBH_4 (1.0 мл, 5 ммоль) в водном растворе ЦТАБ (20 мл, 0.02 ммоль). Анизотропию роста НЧ обеспечивали в результате введения смеси HAuCl_4 (28 мкл, 0.36 моль), ЦТАБ (50 мл, 0.1 ммоль), AgNO_3 (0.1 мл, 0.02 моль) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (5 мл, 0.05 мкмоль). Добавление AgNO_3 способствует управлению соотношением длины к диаметру Au НС.

Синтез серебряных наночастиц серебра сферической геометрии (Ag НЧ) основан на последовательном восстановлении нитрата серебра AgNO_3

боргидридом натрия (NaBH_4) и стабилизацией цитратом натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) и перекисью водорода (H_2O_2). Бромид калия (KBr) ограничивает рост наночастиц серебра, что приводит к получению наносфер заданного размера [12]. Готовые коллоидные растворы наночастиц металлов очищали от продуктов реакции путем промывки дистиллированной водой посредством нескольких циклов центрифугирования-диспергирования. Смеси исследуемых образцов приготавливали введением раствора наночастиц металлов в раствор КТ.

Размер исследуемых КТ и наночастиц металлов устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX'TRA (Швейцария), исследования выполнялись на излучении $\text{K}\alpha_1$ линии меди (1.54056 \AA). Спектры оптического поглощения и люминесценции записывали спектрометром USB2000+ (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Измерения кинетики затухания люминесценции КТ проводились с использованием модуля TimeHarp-260 (PicoQuant, Germany), работающего в режиме счета одиночных фотонов. Детектором являлся ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением 0.2 нс. Кривые затухания люминесценции аппроксимировали теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

Анализ нелинейно-оптического отклика исследуемых образцов использовали метод Z-ска-

нирования [13]. Он основан на измерении нормализованного пропускания исследуемого образца при его перемещении относительно фокальной плоскости собирающей линзы вдоль оптической оси z . Коэффициент нормализованного пропускания определяли как отношение коэффициента пропускания образца $T(z)$ в точке с координатой z к пропусканию образца в линейном режиме при низкой интенсивности, которое регистрируется вдали от фокуса линзы ($T(z \rightarrow \infty)$). В этом методе пропускание образца измеряли при условии различного поперечного размера гауссова пучка (различной интенсивности). Другими словами, при изменении координаты z фактически осуществляли сканирование по интенсивности лазерного излучения.

Использовали излучение третьей и второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длиной волны излучения 355 нм и 532 нм, соответственно, длительностью 10 нс и частотой повторения 1 Гц. Излучение фокусировалось сферической линзой с фокусным расстоянием 300 мм. Кварцевые кюветы толщиной 5 мм, содержащие исследуемые образцы, перемещались по оптической оси z зондирующего лазерного импульса через фокальную плоскость собирающей линзы с помощью линейного транслятора. Радиус перетяжки составлял ~30 мкм. Измерения проводились с использованием энергий в импульсе 1.33 мДж (355 нм) и 0.16 мДж (532 нм).

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены ПЭМ изображения исходных компонентов и их смесей. Из рисунка 1 а видно, что в рамках используемых подходов к синтезу происходит формирование от-

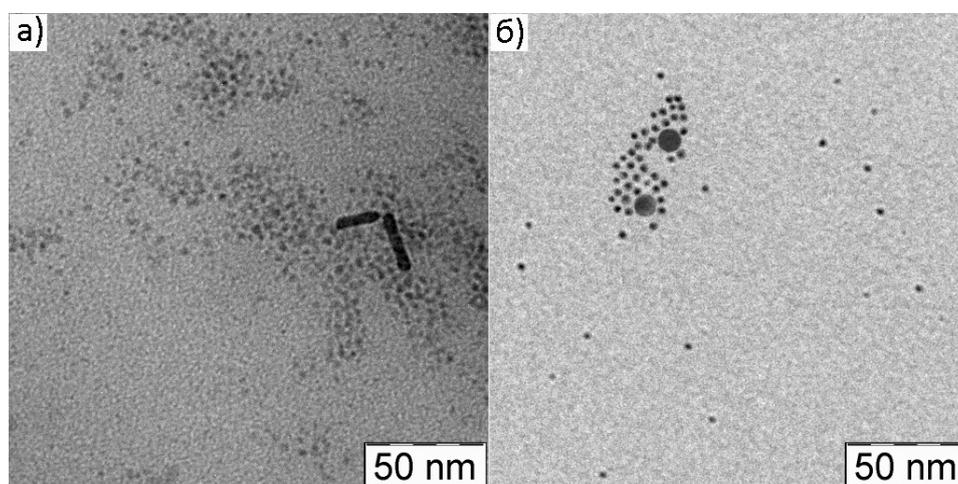


Рис. 1. ПЭМ изображения синтезированных КТ Ag_2S , сопряженных с наностержнями золота (а), КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ сопряженные с наносферами серебра (б)

дельных КТ Ag_2S средним размером 2.6 нм с дисперсией по размеру 20-30%. Полученные наночастицы золота представляли собой наностержни средним размером 4×25 нм (рис. 1а). По данным ПЭМ изображений КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ имели средний размер по ансамблю 2.0 нм при той же дисперсии (рис. 1б). Наночастицы серебра Ag НЧ сферической геометрии имели средний размер 10 нм. По данным рентгеновской дифракции удалось установить кубическую кристаллическую структуру ($F43m$) для КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (рис. 2а). Дифрактограмма КТ Ag_2S представляет собой систему уширенных рефлексов на фоне заметного гало, соответствующих моноклинной ($P2_1/c$) кристаллической решетке Ag_2S (рис. 2а). На (рис. 2б) представлены рентгенограммы наночастиц Ag и Au . Дифракционные пики при $38, 44, 64$ и 77° соответствуют плоскостям (111), (200), (220) и (311) соответственно, гранецентри-

рованной кубической кристаллической решетке. Обнаружено, что плазмонные наночастицы являются центрами адсорбции для квантовых точек. Полученные с помощью ПЭМ, изображения демонстрируют наибольшее скопление КТ вблизи Au НС и Ag НЧ (рис. 1). Таким образом установлено, что используемые подходы к синтезу смесей КТ наночастиц металлов обеспечивают совместимость компонентов при формировании гибридных структур.

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов КТ Ag_2S представляли собой широкие полосы с экситонным пиком при 810 нм (1.53) эВ (рис. 3а, черная кривая), что обусловлено квантово-размерным эффектом, поскольку ширина запрещенной зоны массивных кристаллов Ag_2S равна 1.0 эВ. Спектр люминесценции КТ Ag_2S представлял собой широкую полосу с пиком при 881 нм (рис. 3б, черная кривая).

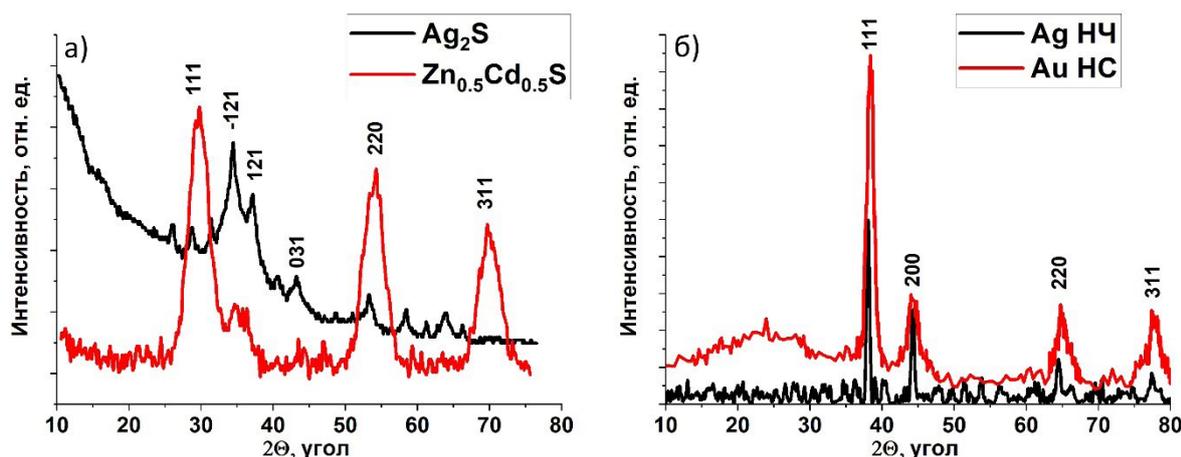


Рис. 2. Рентгеновская дифракция полученная на КТ Ag_2S и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (а) и наночастицах серебра и золота

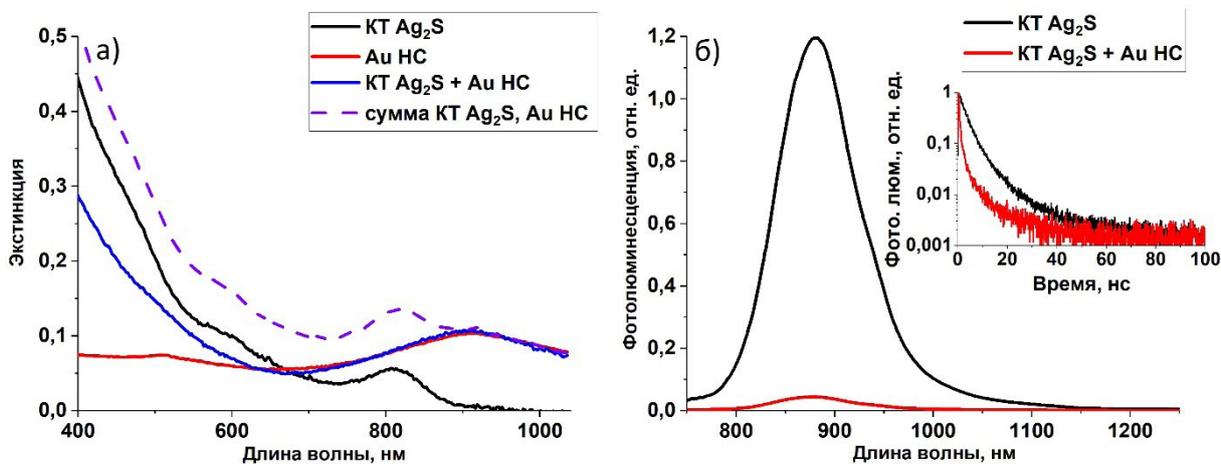


Рис. 3. Спектры экстинкции света синтезированных КТ Ag_2S , Au НЧ и их смесей (а) и спектры люминесценции КТ Ag_2S и их смеси с Au НЧ (б). На врезке кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов

Спектр экстинкции света Au НС представляет собой две широкие полосы с пиками на 523 нм и 910 нм (рис. 3а, красная кривая). Коротковолновая полоса определяется поперечным плазмонным резонансом в Au НС, а длинноволновая продольным [14]. Таким образом, пик продольного плазмонного резонанса Au НС совпадает с полосой люминесценции КТ Ag₂S.

Подобная настройка резонансов в экстинкции света и люминесценции наноструктур предполагает возможность обмена электронными возбуждениями между компонентами наносистемы. В спектрах экстинкции смесей КТ Ag₂S и Au НС гибридная ассоциация проявилась в исчезновении особенности связанной с экситонным поглощением в КТ Ag₂S, и уменьшением экстинкции двух компонентов в области 400–600 нм (рис. 3а, синяя кривая). Полученный спектр экстинкции не является суммой спектров экстинкции компонентов гибридного ассоциата (рис. 3а, фиолетовая кривая), что косвенно свидетельствует о проявлении взаимодействия в полученной смеси [15–20]. Спектр люминесценции КТ Ag₂S в присутствии золотых наностержней демонстрирует снижение интенсивности люминесценции в 27 раз (рис. 3б, красная кривая). Стоит отметить, что данное тушение нельзя объяснить одним лишь фильтр-эффектом. Аппроксимация кинетики затухания люминесценции (рис. 3б, врезка) позволяет установить время затухания люминесценции. Чистые КТ Ag₂S продемонстрировали среднее время затухания люминесценции в 5.2 нс, в то время как для смеси с золотыми наностержнями – 1.5 нс, то есть в 3.5 раза меньше. Тушение люминесценции,

сопровожаемое сокращением времени затухания люминесценции, свидетельствует о резонансном безызлучательном переносе энергии возбуждения от центров излучательной рекомбинации к плазмонным наночастицам в результате плазмон-экситонного взаимодействия. При этом отсутствуют характерные особенности проявления эффекта Перселла в КТ Ag₂S в присутствии Au НС.

В спектре поглощения КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S наблюдалась особенность в поглощении, связанная с наиболее вероятным переходом на длине волны 341 нм, спектр экстинкции Ag НЧ имел пик плазмонного резонанса с максимумом при 400 нм (рис. 4а). При сопряжении данных наноструктур наблюдалось увеличение экстинкции смеси в диапазоне длин волн 380–600 нм. Спектр люминесценции КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S представлял собой широкую полосу, с максимумом при 480 нм. Значительный стоков сдвиг в 1 эВ, относительно пика экситонного поглощения говорит о рекомбинационном характере люминесценции. При сопряжении данных КТ с Ag НЧ наблюдалось тушение люминесценции в 2 раза (рис. 4б) и ускорение кинетики люминесценции с 446 нс до 348 нс. Тушение люминесценции, ускорение кинетики и изменение экстинкции полученной наноструктуры свидетельствует о резонансном безызлучательном переносе энергии возбуждения от КТ к плазмонной наночастице.

Рассмотрим нелинейно-оптические свойства исследуемых образцов. На (рис. 5а) представлены полученные Z-сканы исходных компонентов и гибридной наноструктуры на основе КТ Ag₂S, Au НС. Заметно значительное увеличение нели-

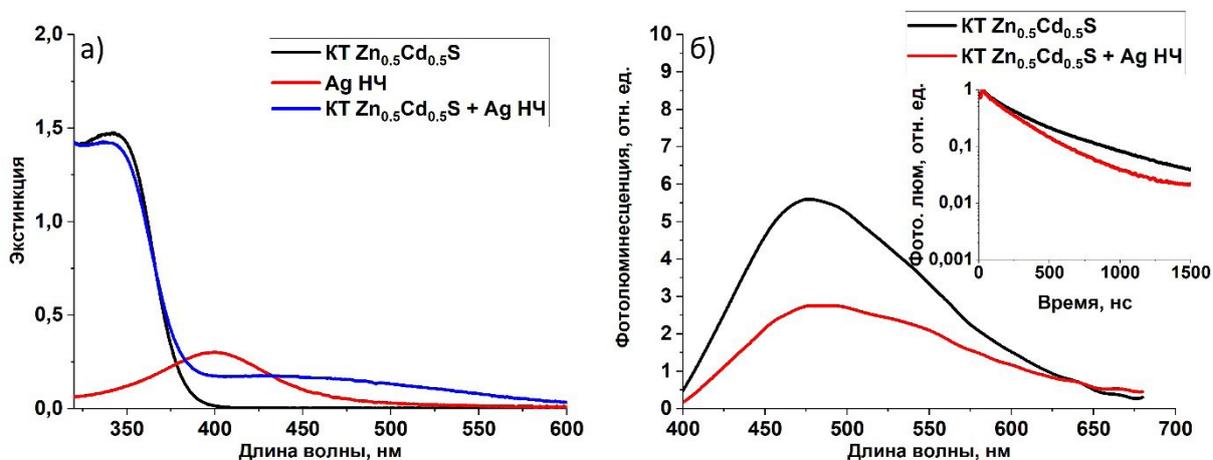


Рис. 4. Спектры экстинкции синтезированных КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag НЧ и их смесей (а) и спектры люминесценции КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag НЧ (б). На врезке кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов

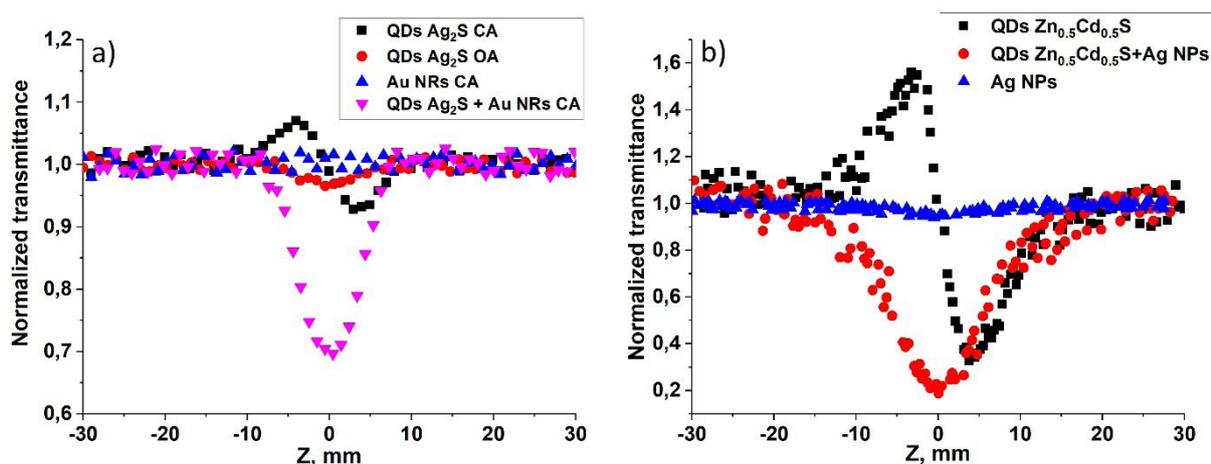


Рис. 5. Кривые Z-сканирования исследуемых образцов КТ Ag_2S , Au НС и их смеси в поле лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, длительностью 10 нс и энергией в импульсе 0,16 мДж, полученные в геометрии с открытой (ОА) и закрытой (СА) апертурой (а). Кривые Z-сканирования исследуемых образцов КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, Ag НЧ и их смеси в поле лазерных импульсов с длиной волны 355 нм, длительностью 10 нс и энергией в импульсе 1.33 мДж, полученные в геометрии с закрытой апертурой

нейного поглощения при ассоциации КТ Ag_2S , Au НС, по сравнению с исходными КТ (провал в фокальной плоскости собирающей линзы при $z = 0$). Коллоидный раствор, чистых Au НС, не продемонстрировал нелинейно-оптического отклика в условиях наших экспериментов (синяя прямая линия) (рис. 5а). Z-скан КТ Ag_2S , полученный в геометрии с закрытой апертурой, демонстрируют дефокусировку лазерного излучения, которая подавляется при ассоциации с наностержнями золота.

В случае зондирования лазерными импульсами с длиной волны 355 нм КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, Ag НЧ наблюдается схожая с предыдущим результатом картина. При сопряжении КТ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ и Ag НЧ наблюдается значительное усиление нелинейного поглощения. Данная картина не является проявлением суммы эффектов в нелинейно-оптическом отклике, так как при исследовании наночастиц металлов полезного сигнала обнаружено не было, а квантовые точки имели значительно меньшее нелинейное поглощение (провал в фокальной плоскости в Z-скане).

Для дальнейшего рассмотрения приведенной выше картины стоит обратиться к механизмам нелинейностей в исследуемых структурах. Для квантовых точек Ag_2S и $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ характерна нелинейная рефракция лазерного излучения. Дефокусировка лазерного излучения возникает за счет эффекта заполнения состояний «band filling» [21, 22]. Под воздействием лазерных импульсов на коллоидные КТ происходит перераспределение заполнения локализован-

ных состояний, что в свою очередь приведет к изменению показателя преломления коллоидного раствора, в соответствии с соотношениями Крамерса–Кронинга [13]. Механизмом нелинейного поглощения в данном случае является обратное насыщение поглощения на реальных состояниях, которыми являются ловушки (оборванные связи на поверхности КТ и структурные дефекты) и/или центры люминесценции. Это подтверждается результатами наших работ [23–25]. Для наночастиц благородных металлов характерно просветление плазмонных резонансов в поле фемтосекундных импульсов, динамическое рассеяние и фоторазрушение в поле пикосекундных и наносекундных импульсов [26]. В наших экспериментах вклад динамического рассеяния в нелинейно-оптический отклик невелик, что экспериментально подтверждалось записью сигнала на дополнительный фотодиод, расположенный под углом к оптической оси собирающей линзы при Z-сканировании. Отсутствие динамического рассеяния определяется слабой экстинкцией растворов Au NRs на длине волны зондирующего излучения и малой энергией лазерных импульсов.

Таким образом, наблюдается усиление нелинейного поглощения при сопряжении КТ и плазмонных наночастиц. Экспериментально полученные Z-сканы аппроксимировались выражением, приведенным в работе [27], позволяющим определять коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Коэффициент нелинейной рефракции КТ Ag_2S равнял-

ся – $2.5 \cdot 10^{-15}$ см²·Вт⁻¹, коэффициент нелинейного поглощения – $8 \cdot 10^{-11}$ см·Вт⁻¹. Коэффициент нелинейного поглощения смеси КТ Ag₂S и Au НС равнялся $7 \cdot 10^{-10}$ см·Вт⁻¹, что в 8.5 раз больше чем у чистых КТ Ag₂S. В случае КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S коэффициент нелинейной рефракции равнялся – $1 \cdot 10^{-15}$ см²·Вт⁻¹, коэффициент нелинейного поглощения $1.4 \cdot 10^{-11}$ см·Вт⁻¹. Сопряжение с наносферами серебра приводило к увеличению коэффициента нелинейного поглощения до $1.3 \cdot 10^{-10}$ см·Вт⁻¹, то есть в 9.3 раза по сравнению с чистыми КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S. Данное усиление нелинейного поглощения можно объяснить увеличением обратного насыщающегося поглощения, происходящего вследствие каскадных двухквантовых переходов на собственных и локальных состояниях коллоидных квантовых точек в присутствии плазмонных наночастиц металлов, за счет резонансного безызлучательного переноса энергии в результате плазмон-экситонного взаимодействия.

4. Заключение

Методами просвечивающей электронной микроскопии, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии выполнено обоснование формирования наноструктур с плазмон-экситонным взаимодействием на основе квантовых точек Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag₂S и наночастиц серебра и золота сферической и цилиндрической формы, соответственно. Исследуемые образцы подбирались с учетом различной настройки оптических резонансов в поглощении, люминесценции КТ и экстинкции наночастиц металлов. Экспериментальным проявлением формирования гибридных плазмон-экситонных наноструктур, подтверждается анализом ПЭМ изображений, показывающих адсорбцию КТ на наночастицы металла, а также трансформацией спектров экстинкции света смеси КТ и НЧ. Тушение люминесценции КТ и ускорение ее кинетики также свидетельствует о взаимодействии, достаточном для резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров рекомбинационной люминесценции КТ к плазмонным наночастицам. Методом Z-сканирования в поле наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм для смесей КТ Ag₂S и наночастиц золота цилиндрической формы и КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S с наночастицами серебра в поле лазерных импульсов с длиной волны 355 нм установлено увеличение коэффициента нелинейного поглощения КТ в присутствии плазмонных наночастиц ме-

таллов до 9 раз. Результаты данных исследований создают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения, а также квантовых сенсоров нового поколения.

Заявленный вклад авторов

Звягин А. И. – исполнение научного исследования, написание статьи, научное редактирование текста. Чевычелова Т. А. – исполнение научного исследования. Перепелица А. С. – исполнение научного исследования. Смирнов М. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Овчинников О. В. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Yi. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications. *Nanophotonics*. 2018;7(1): 145–167. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
2. Ke L., Katsnelson M. I. Electron correlation effects on exchange interactions and spin excitations in 2D van der Waals materials. *npj Computational Materials*. 2021;7(4): 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00469-2>
3. De Vera P., Abril I., Garcia-Molina R. Excitation and ionisation cross-sections in condensed-phase biomaterials by electrons down to very low energy: application to liquid water and genetic building blocks. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 5079–5095. <https://doi.org/10.1039/d0cp04951d>
4. Yadav R. K., Aneesh J., Sharma R., ... Adarsh K. V. Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response. *Physical Review Applied*. 2008;9(4): 044043(10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.044043>
5. Davoodi F., Talebi N. Plasmon-exciton interactions in nanometer-thick gold-WSe₂ multilayer structures: implications for photodetectors, sensors, and light-emitting devices. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4(6): 6067–6074. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00889>
6. Kholmicheva N., Royo Romero L., Cassidy J., Zamkov M. Prospects and applications of plasmon-exciton interactions in the near-field regime. *Nanophotonics*. 2019;8(4): 613–628. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0143>

7. Hu S., Ren Y., Wang Y., ... Tang Y. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019;10: 22–31. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.3>
8. Danilov V. V., Panfutova A. S., Khrebtov A. I., Ambrosini S., Videnichev D. A. Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C60, and Perylene. *Optics Letters*. 2012;37(19): 3948–3950. <https://doi.org/10.1364/OL.37.003948>
9. Zvyagin A. I., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Ganeev R. A. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles. *Materials Research Express*. 2019;6: 1150c8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4e2a>
10. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Chevychelova T. A., Zvyagin A. I., Selyukov A. S. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles. *Dyes and Pigments*. 2022;197: 109829. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109829>
11. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Seed-mediated growth for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*. 2001;13(18): 1389–1393. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::aid-adma1389>3.0.co;2-f](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::aid-adma1389>3.0.co;2-f)
12. Frank A. J., Cathcart N., Maly K. E., Kitaev V. Synthesis of silver nanoprisms with variable size and investigation of their optical properties: a first-year undergraduate experiment exploring plasmonic nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 2010;87(10): 1098–1101. <https://doi.org/10.1021/ed100166g>
13. Sheik-Bahae M., Hutchings D. C., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1991;27: 1296–1309, <https://doi.org/10.1109/3.89946>
14. Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Marago O. M, Iati M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017;29: 203002(48). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>
15. Гревцева И. Г., Chevychelova T. A., Дерепко В. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепельца А. С., Паршина А. С. Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек Ag₂S с наночастицами серебра и золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>
16. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
17. Durach M., Rusina A., Stockman M. I., Nelson K. Toward full spatiotemporal control on the nanoscale. *Nano Letters*. 2007;7(10): 3145–3149. <https://doi.org/10.1021/nl071718g>
18. Komarala V. K., Rakovich Yu. P., Bradley A. L. Off-resonance surface plasmon enhanced spontaneous emission from CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2006;89(25): 253118. <https://doi.org/10.1063/1.2422906>
19. Gong H. M., Wang X. H., Du Y. M., Wang Q. Q. Optical nonlinear absorption and refraction of CdS and CdS-Ag core-shell quantum dots. *The Journal of Chemical Physics*. 2006;125(2): 024707. <https://doi.org/10.1063/1.2212400>
20. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., ... Кондратенко Т. С. Люминесцентные свойства коллоидных смесей квантовых точек Zn_{0.5}Cd_{0.5}S с наночастицами золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>
21. Ganeev R. A., Ryasnyansky A. I., Tugushev R. I., Usmanov T. Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 2003;5(4): 409–417. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/4/317>
22. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. Nonlinear properties of water-soluble Ag₂S and PbS quantum dots under picosecond laser pulses. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018;186(4): 012076. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/186/4/012076>
23. Kondratenko T. S., Zvyagin A. I., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;208: 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.042>
24. Звягин А. И., Chevychelova T. A., Чирков К. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В. Нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек PbS и Ag₂S, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой. *Известия РАН серия физическая*, 2022;86(10): 1429–1434. <https://doi.org/10.31857/S036767652210026X>
25. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Звягин А. И., ... Фам Х.М. Динамика наведенного поглощения и нелинейно-оптический отклик в коллоидных квантовых точках Ag₂S. *Оптика и спектроскопия*. 2022;130(4): 606–612. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.04.52282.2964-21>
26. Chevychelova T. A., Zvyagin A. I., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Selyu-

kov A. S. Role of photoinduced destruction of gold nanorods in the formation of nonlinear optical response. *Optik*. 2022;250(2): 168352, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168352>

27. Liu X., Guo S., Wang H., Hou L. Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption. *Optics Communications*. 2001;197(4-6): 431–437. [https://doi.org/10.1016/s0030-4018\(01\)01406-7](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(01)01406-7)

Информация об авторах

Звягин Андрей Ильич, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1914-9054>
andzv92@yandex.ru

Чевычелова Тамара Андреевна, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8097-0688>
tamarachevychelova@yandex.ru

Перепелица Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1264-0107>
a-perepelitsa@yandex.ru

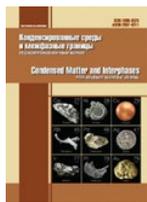
Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>
smirnov_m_s@mail.ru

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>
ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022; одобрена после рецензирования 21.12.2022; принята к публикации 26.12.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.3-126:544.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11259>

Строение и состав композита пористого кремния с осажденной медью

А. С. Леньшин^{1,2✉}, К. Б. Ким², Б. Л. Агапов¹, В. М. Кашкаров¹, А. Н. Лукин¹, С. И. Нифталиев²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская площадь, 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
проспект Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Пористый кремний является перспективным наноматериалом для оптоэлектроники и сенсорики, так как имеет большую удельную поверхность и фотолюминесценцию в видимом диапазоне. Осаждение на поверхности пористого кремния частиц меди позволит значительно расширить сферу применения полученных нанокompозитов. Выбор меди обусловлен тем, что она имеет низкое удельное электрическое сопротивление и обладает высоким сопротивлением к электромиграции по сравнению с другими металлами. Целью работы является изучение изменения строения и состава пористого кремния после химического осаждения меди.

Пористый кремний получен анодированием пластин монокристаллического кремния КЭФ (100) с удельным сопротивлением 0.2 Ом·см. Для травления пластин кремния использовали раствор HF в изопропиловом спирте с добавлением раствора H₂O₂. Пористость полученных образцов составляла около 70 %. Образцы пористого кремния погружали в раствор сульфата меди (CuSO₄·5H₂O) на 7 суток. Методами сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной получены данные о морфологии, составе исходного образца и образца с осажденной медью. При химическом осаждении меди на пористом кремнии наблюдается заметное искажение формы пор, а также образование больших полостей внутри пористого слоя, однако в нижней части морфология пор остается такой же, как и в исходном образце. Установлено, что химическое осаждение меди на пористом кремнии приводит к проникновению меди в пористый слой, формированию композитной структуры и препятствует окислению пористого слоя при хранении. Таким образом, показано, что химическое осаждение меди на поверхность пористого кремния приводит к видимым изменениям морфологии и состава поверхности и, как следствие, должно оказывать существенное влияние на каталитические, электрические и оптические свойства материала.

Ключевые слова: пористый кремний, композиты, медь, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, электронное строение

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-73-0154.

Для цитирования: Леньшин А. С., Ким К. Б., Агапов Б. Л., Кашкаров В. М., Лукин А. Н., Нифталиев С. И. Строение и состав композита пористого кремния с осажденной медью. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 359–366. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/000>

For citation: Lenshin A. S., Kim K. B., Agapov B. L., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Niftaliev S. I. Structure and composition of a composite of porous silicon with deposited copper. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 359–366. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11259>

✉ Леньшин Александр Сергеевич, e-mail: lenshinas@mail.ru

© Леньшин А. С., Ким К. Б., Агапов Б. Л., Кашкаров В. М., Лукин А. Н., Нифталиев С. И., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время значительно увеличивается спрос на наноструктурированные и наноразмерные системы [1–2], которые находят широкое применение в микроэлектронике и оптоэлектронике [3–8], а также в медицине и химии [9–11]. Одним из распространенных наноматериалов, используемых в современной промышленности и науке, является пористый кремний (por-Si) [12–15]. Пористый кремний – это материал, полученный анодированием монокристаллического кремния. В зависимости от свойств исходной кремниевой пластины, а также параметров процесса анодирования por-Si может иметь различную морфологию, оптические и электрофизические характеристики [16–18]. Для получения por-Si применяют различные конфигурации электролитических ячеек [19–21]. В отличие от объемного кремния, пористый кремний демонстрирует ряд особенностей, таких как высокая удельная площадь поверхности, фото- и электролюминесценция, биосовместимость. Благодаря таким уникальным свойствам por-Si может быть успешно применен в оптоэлектронике, используется в микромеханических системах и биомедицине. В последнее время активно проводятся исследования, изучающие осаждение металлов на пористом кремнии, что позволит значительно расширить сферу применения полученного композитного материала [22–25].

Известно, что медь имеет более низкое удельное электрическое сопротивление и обладает более высоким сопротивлением к электромиграции по сравнению с алюминием [26], что может найти применение в электролюминесценции и газовых сенсорах.

В работе [27] пористый кремний с частицами меди, осажденными электрохимическим способом, успешно применяется в качестве фотодетектора. Авторами [28] получены образцы пористого кремния с частицами Cu, у которых на спектре появляются полосы инфракрасной люминесценции с пиками при 660.6 и 802.2 нм. Также por-Si с осажденными частицами меди применяется в качестве сенсоров, показывающих высокую каталитическую активность, воспроизводимость, широкий диапазон исследования, а также стабильность работы [29, 30]. При использовании пористого кремния, легированного частицами меди, в качестве газовых сенсоров для обнаружения фосфина чувствительность улучшается в 5 раз по сравнению с аналогами [31].

Существуют различные способы осаждения меди на пористом кремнии: вакуумное испарение, электроосаждение, химическое и иммерсионное осаждение. Преимуществом химического осаждения меди является глубокое проникновение атомов металла в поры [32]. Кроме того, данный метод отличается простотой и невысокой стоимостью.

Выбор метода осаждения пленки на пористый кремний во многом определяется требованиями, предъявляемые к получаемому материалу. В свою очередь, механические, химические и физические свойства пленок зависят от микроструктурных характеристик por-Si: размер и распределение пор, текстура и др.

Таким образом, целью работы является изучение изменения строения и состава пористого кремния после химического осаждения меди.

2. Экспериментальная часть

Образцы пористого кремния получали из пластин монокристаллического кремния (КЭФ, ориентация 100, удельное сопротивление 0.2 Ом·см) электрохимическим анодированием в электролите на основе плавиковой кислоты [33]. Далее образцы погружали в коллоидный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($C = 0.1$ моль/дм³) на 7 суток [34], измеряемое значение pH раствора, при котором происходило осаждение меди, составляет 3–3.5 (температура комнатная; освещенность слабая). Затем образцы промывались в изопропанолу и далее хранились в лабораторных условиях в закрытых полиэтиленовых пакетах.

Сравнительный анализ размера пор и толщины пористого слоя исходного образца с осажденной медью проводили методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM-6380LV с приставкой микроанализа).

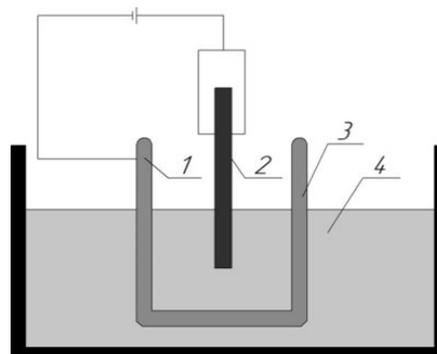


Рис. 1. Схема электрохимического травления образцов пористого кремния: 1 – катод, 2 – анод, 3 – электрод из нержавеющей стали, 4 – раствор электролита

Особенности электронного строения и фазовый состав исходного образца пористого кремния и полученного образца, содержащего металл, определяли методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES). Si $L_{2,3}$ -спектры образцов пористого кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500, который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 0.5–50 нм. Глубина анализа образцов составляла 20 нм, при энергии электронов 1.5 кэВ, возбуждающих рентгеновское излучение. Моделирование USXES спектров проводилось весовыми коэффициентами с помощью оригинального программного обеспечения. При моделировании Si $L_{2,3}$ -спектров образцов пор-Si использовались эталонные спектры монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si:H, низкокоординированного кремния Si_{1c} , субоксида кремния SiO_x ($x \sim 1.3$) и двуоксида кремния SiO_2 [35–36]. Погрешность моделирования определялась как разница площадей под экспериментальным и смоделированным Si $L_{2,3}$ спектром и не превышала 10 %. Исследования были проведены спустя две недели после получения образцов.

Для того чтобы получить данные о химических связях и их возможных деформациях на поверхности образцов пор-Si, были проведены исследования с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для НПВО. Все исследова-

ния были выполнены спустя месяц после получения образцов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены SEM - изображения сколов исходного пористого кремния и образцов с химически осажденной медью. Средний диаметр пор в пористом кремнии составляет ~100–150 нм, что характерно для пор-Si, полученного по описанной выше методике. Анализ изображений показывает, что при химическом осаждении меди на пористом кремнии наблюдается искажение формы пор. Внутри пористого кремния наблюдается образование полостей высотой до 4-5 мкм, что составляет примерно половину от высоты исходного образца (~10 мкм). В нижней части явных изменений не наблюдается, и сохраняется преимущественная ориентация в направлении, перпендикулярном поверхности (100).

Для подтверждения наличия меди в пористом слое был проведен энергодисперсионный микроанализ сколов образцов (рис. 2), который показал наличие меди ~10 атомных процентов (светлые включения). Похожие результаты были получены ранее при осаждении олова [37]. Зарождение и рост включений меди можно объяснить преимущественно физической адсорбцией на подложку с достаточно высокой площадью удельной поверхностью.

USXES Si $L_{2,3}$ спектры поверхности образцов представлены на рис. 3. Результаты моделирования с использованием спектров эталонных образцов показали, что образцы пористого

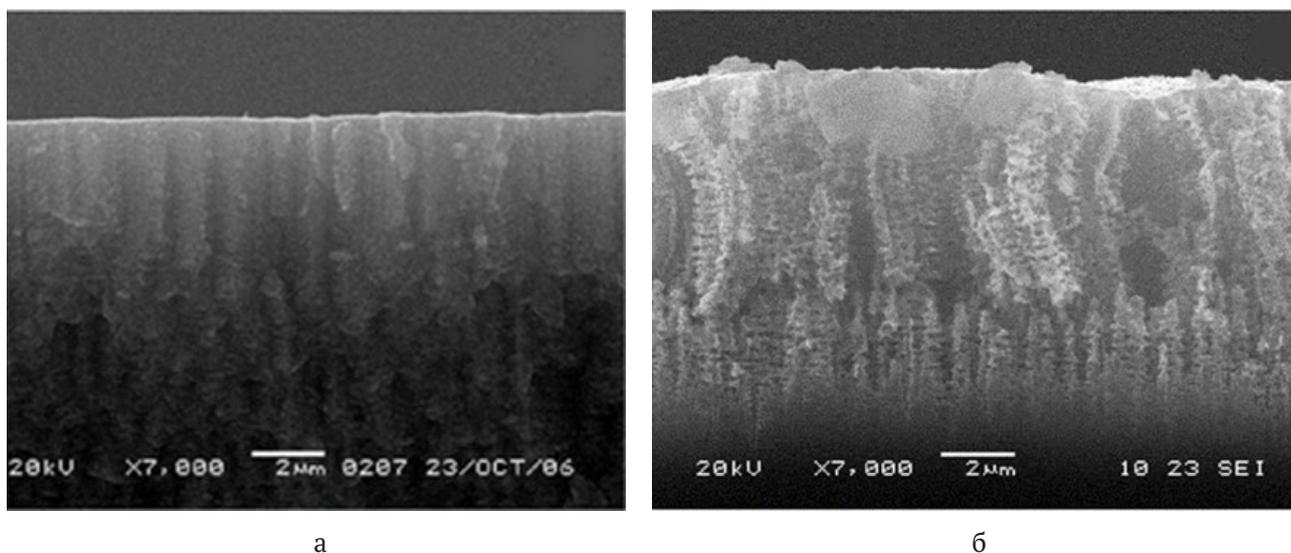


Рис. 2. SEM-фотографии скола пористого кремния с включением наночастиц: а – исходный пористый кремний, б – пористый кремний с осажденным Cu (светлые включения)

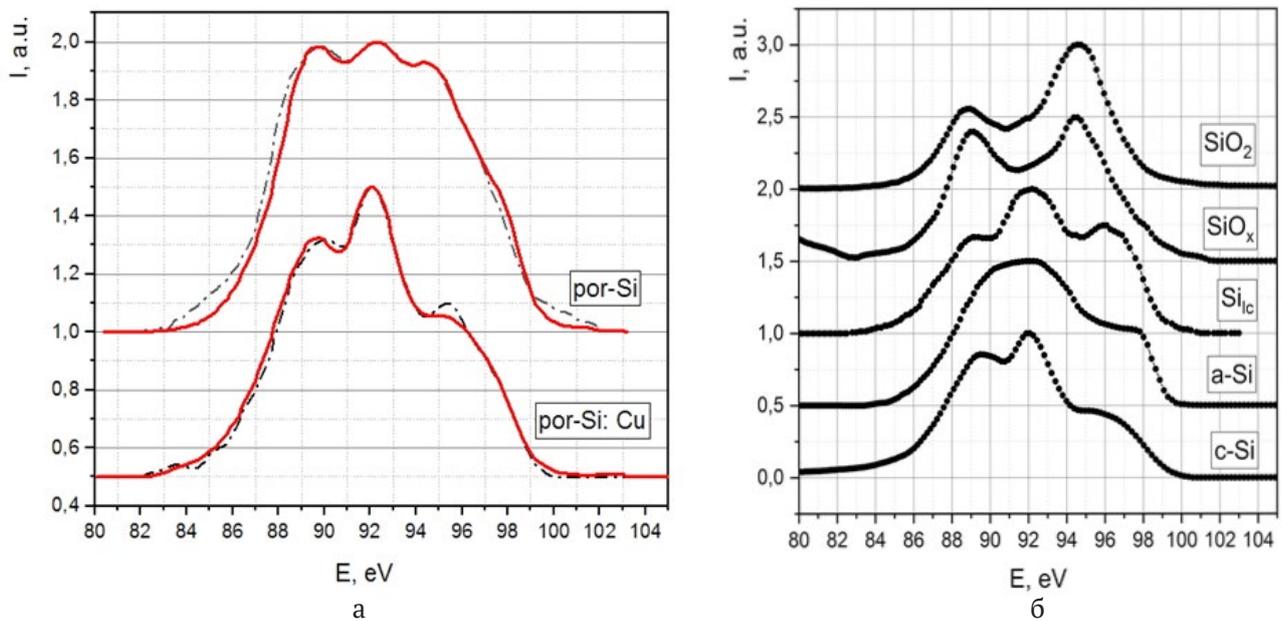


Рис. 3. USXES Si L_{2,3} спектры пористого слоя исходного образца и образцов с осажденной медью

кремния с осажденной медью по своему фазовому составу существенно отличаются от исходного образца пористого кремния. В поверхностном слое исходного пористого кремния содержится кристаллический и частично разупорядоченный кремний, аморфный кремний, субоксид и диоксид кремния (табл. 1).

У композитного образца, полученного химическим осаждением меди, наблюдается существенно большее процентное содержание фаз неокисленного кристаллического c-Si и частично разупорядоченного кремния Si_{ic} (~95 % против 60 %) при существенно меньшей доле оксидных фаз SiO_x+SiO₂ (табл. 1). Наиболее вероятно данный факт связан с тем, что при внедрении достаточного большого (до 10 ат. %) количества частиц меди в пористый слой происходит формирование сплошного тонкого слоя на поверхности пор, что в свою очередь в значительной степени препятствует дальнейшему окислению пористого слоя при хранении.

Спектры пропускания образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденной медью, полученные методом ИК-спектроскопии с

использованием приставки НПВО, представлены на рис. 4. Несмотря на то, что глубина анализа этой методикой составляет ~1–2 мкм при глубине анализа методом USXES 20 нм, полученные данные достаточно хорошо коррелируют между собой.

На ИК-спектрах пропускания образцов пористого кремния после 30-дневного хранения на атмосфере в лабораторных условиях выдержки присутствуют характерные для данного материала особенности (табл. 2) [38, 39]. Анализ спектра por-Si позволяет сделать вывод о наличии основной полосы пропускания, соответствующей колебаниям Si–Si (616 см⁻¹) и различным конфигурациям связей Si–H_x (625, 2084, 2200 см⁻¹), и связей типа O_x–SiH_y (865 см⁻¹) и O₃–SiH (900 см⁻¹). В диапазоне волновых чисел 2500–4500 см⁻¹ особенностей на спектрах образцов практически не наблюдалось. Полосы поглощения в области 2360 см⁻¹ соответствуют адсорбированному CO₂.

ИК-спектр образца с осажденной медью в целом похож на спектр подложки исходного кристаллического кремния (рис. 4) и демонстрирует гораздо менее выраженные особенности в тех

Таблица 1. «Фазовый» состав образцов исходного пористого кремния и образцов с и образцов с химически осажденной медью

20 нм	«Фазы», %					Порп., %
	nc-Si	Si _{ic}	a-Si:H	SiO _x	SiO ₂	
пор-Si, 20 нм	19	5	35	28	13	5
пор-Si: Cu, 20 нм	80	13	–	–	7	5

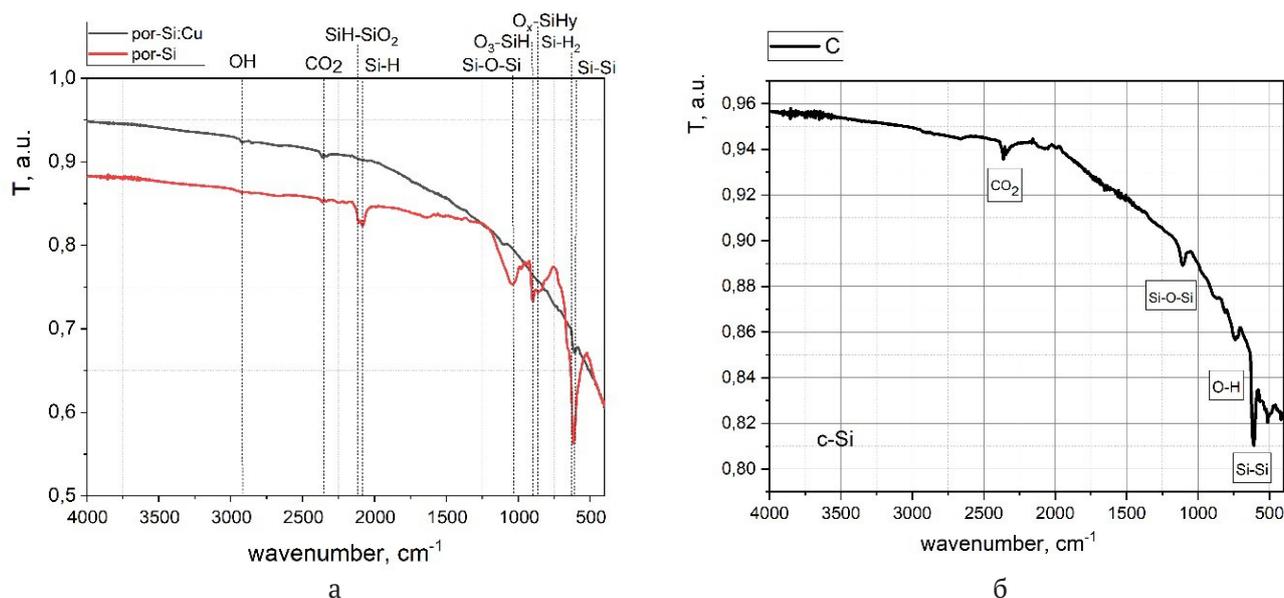


Рис. 4. ИК-спектры пористого кремния и пор-Si с осажденной медью (а), а также спектры эталонов (б)

же областях, что у исходного пористого кремния. Практически отсутствует полоса поглощения, соответствующая связям Si-O-Si, и полосы, характерные для связей типа Si-H_x, O_y-Si-H_y. Следует отметить, что в пористом кремнии связи типа Si-H_x, O_y-Si-H_y при хранении образцов активно участвуют в процессах окисления, замещаясь на связи типа Si-O-Si, и приводят к изменению и деградации различных функциональных характеристик этих структур [40].

При изучении кинетики сорбции пористого кремния на воздухе отмечается, что через 30 дней наблюдалось его окисление [41]. В случае же пористого кремния с осажденной медью таких изменений не происходит. Поэтому их отсутствие после 30 дней выдержки образцов на атмосфере может свидетельствовать о существенной стабилизации состава и свойств поверхности композита при предполагаемом дальнейшем изменении функциональных характеристик исходного пористого кремния в процессе естественного старения. Предполагаемый механизм замедления процессов окисления пористого кремния состоит в том, что при взаимодействии с атмосферой медь препятствует проникновению кислорода в пористый слой и окисляется в первую очередь.

4. Заключение

В рамках данного исследования была отработана методика химического осаждения меди в пористый кремний из водного раствора сульфата меди. Полученные результаты показали, что при использовании химического осажде-

Таблица 2. Полосы ИК-поглощения в пористом кремнии и композите с химически осажденной медью

Волновое число, см ⁻¹	Por-Si
615	Si-Si вал. сим.
625	Si-H ₂ маят.
865	O _x -SiH _y деформ., SiF
900	O ₃ -SiH деформ.
1057	Si-O-Si вал. ТО
2084	Si-H вал. прод.
2200	SiH-SiO ₂ струк.
2360	CO ₂

ния медь достаточно хорошо проникает в поры и замедляет процесс окисления пористого слоя при длительном хранении на атмосфере. Таким образом, отработанная в рамках исследования методика может успешно применяться для создания композитных материалов с улучшенными свойствами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Willander M., Nur O., Lozovik Yu E., ... Klason P. Solid and soft nanostructured materials: Fundamentals and applications. *Microelectronics Journal*. 2005;36(11): 940–949. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.04.020>
2. Ilyas N., Wang J., Li C., ... Li W. Nanostructured materials and architectures for advanced optoelectronic synaptic devices. *Advanced Functional Materials*. 2022;3(2110976): 1–29. <https://doi.org/10.1002/adfm.202110976>
3. Ammar A. H., Farag A. A. M., Gouda M. A., Roushdy N. Performance of novel nanostructured thin films of 2-cyano-N-(9,10-dioxo-9,10-dihydro-anthracene-2-yl)-2-(2-phenylhydrazono)acetamide: Synthesis and optoelectronic characteristics. *Optik*. 2021;226(2): 165967–166009. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165967>
4. Sicchieri N. B., Chiquito A. J., Gouveia R. C. Electronic and optoelectronic properties of intrinsic and cooper-doped germanium nanowire network devices. *Materials Today: Proceedings*. 2022;51(5):1872–1877. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.081>
5. Zhang S., Wei S., Liu Z., ... Zhang H. The rise of AI optoelectronic sensors: From nanomaterial synthesis, device design to practical application. *Materials Today Physics*. 2022;27 (100812): 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100812>
6. Zhao J.-H., Li X.-B., Chen Q.-D., Chen Z.-G., Sun H.-B. Ultrafast laser-induced black silicon, from micro-nanostructuring, infrared absorption mechanism, to high performance detecting devices. *Materials Today Nano*. 2020;11: 100078–100098. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100078>
7. Ni Z., Zhou Sh., Zhao Sh., Peng W., Yang D., Pi X. Silicon nanocrystals: unfading silicon materials for optoelectronics. *Materials Science and Engineering R*. 2019;138: 85–117. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.06.001>
8. Xu C., Ravi Anusuyadevi P., Aymonier C., Luque R., Marre S. Nanostructured materials for photocatalysis. *Chemical Society Reviews*. 2019;48: 3868–3902. <https://doi.org/10.1039/C9CS00102F>
9. Jesionowski T., Kuznowicz M., Jędrzak A., Rębiś T. Sensing materials: biopolymeric nanostructures. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*. 2023;2: 286–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00015-7>
10. Kumar V., Minocha N., Garg V., Dureja H. Nanostructured materials used in drug delivery. *Materials Today: Proceedings*. 2022;69(2): 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.306>
11. Truong V. K., Kobaisi M. A., Vasilev K., Cozzolino D., Chapman J. Current perspectives for engineering antimicrobial nanostructured materials. *Current Opinion in Biomedical Engineering*. 2022;23: 100399. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2022.100399>
12. Khinevich N., Bandarenka H., Zavatski S., Girel K., Tamulevičienė A., Tamulevičius T., Tamulevičius S. Porous silicon - a versatile platform for mass-production of ultrasensitive SERS-active substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;323: 111204. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111204>
13. Alhmoud H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N. H. Reprint of: A MACEing silicon: towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine. *Progress in Materials Science*. 2021;120: 100817, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100817>
14. Alhmoud H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N. H. A MACEing silicon: towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine. *Progress in Materials Science*. 2021;116: 100636. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100636>
15. Pan M., Yang J., Liu K., ... Wang S. Noble metal nanostructured materials for chemical and biosensing systems. *Nanomaterials*. 2020;10(2): 209. <https://doi.org/10.3390/nano10020209>
16. Saini A., Abdelhameed M., Rani D., ... Dutta M. Fabrication of periodic, flexible and porous silicon microwire arrays with controlled diameter and spacing: Effects on optical properties. *Optical Materials*. 2022;134 (A): 113181. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113181>
17. Sun X., Sharma P., Parish G., Keating A. Enabling high-porosity porous silicon as an electronic material. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;312: 110808. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110808>
18. Aksimentyeva O. I., Tsizh B. R., Monastyrskii L. S., Olenych I. B., Pavlyk M. R. Luminescence in porous silicon – poly(para-phenylene) hybrid nanostructures. *Physics Procedia*. 2015;76: 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.10.006>
19. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Yeltsina O. S., Vainshtein J., Sreseli O. M. On the metal-assisted chemical etching of nanoporous silicon. *ECS Meeting Abstracts*. 2012;MA2012-02(26): 2372–2372. <https://doi.org/10.1149/MA2012-02/26/2372>
20. Taurbayev Y. T., Gonchar K. A., Zoteev A. V., Timoshenko V., Zhanabayev Z. Zh., Nikulin V. E., Taurbayev T. I. Electrochemical nanostructuring of semiconductors by capillary-cell method. *Key Engineering Materials*. 2010;442: 1–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.442.1>
21. Spivak Yu. M., Belorus A. O., Somov P. A., Tulenina S. S., Bepalova K. A., Moshnikov V. A. Porous silicon nanoparticles for target drug delivery: structure and morphology. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015;643: 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/643/1/012022>

22. Belkacem W., Belhi R., Mliki N. Magneto-optical properties of cobalt nanoparticles in porous silicon. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022;563: 169882. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169882>
23. Grevtsov N., Chubenko E., Bondarenko V., Gavrilin I., Dronov A., Gavrilov S. Electrochemical deposition of indium into oxidized and unoxidized porous silicon. *Thin Solid Films*. 2021;734: 138860. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138860>
24. Ensafi A. A., Abarghoui M. M., Rezaei B. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor. *Sensors and Actuators B*. 2014;196: 398–405. <https://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
25. Moshnikov V. A., Gracheva I., Lenshin A. S., Spivak Y. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchovik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358: 590–595. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.10.017>
26. Save D., Braud F., Torres J., Binder F., Müller C., Weidner J. O., Hasse W. Electromigration resistance of copper interconnects. *Microelectronic Engineering*. 1997;33 (1–4): 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(96\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(96)00033-0)
27. Al-Jumaili B. E. B., Talib Z. A., Ramizy A., ... Lee H. K. Formation and photoluminescence properties of porous silicon/copper oxide nanocomposites fabricated via electrochemical deposition technique for photodetector application. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2021,16: 297–310. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2021.161.297>
28. Huang Y. M. Photoluminescence of copper-doped porous silicon. *Applied Physics Letters*. 1996;69(19): 2855. <https://doi.org/10.1063/1.117341>
29. Ensafi A. A., Mokhtari Abarghoui M., Rezaei B. A new non-enzymatic glucose sensor based on copper/porous silicon nanocomposite. *Electrochimica Acta*. 2014,123: 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.031>
30. Ensafi A. A., Abarghoui M. M., Rezaei B. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014,196: 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
31. Ozdemir S., Gole J. L. A phosphine detection matrix using nanostructure modified porous silicon gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010;151(1): 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.08.016>
32. Darwich W., Garron A., Bockowski P., Santini C., Gaillard F., Haumesser P.-H. Impact of surface chemistry on copper deposition in mesoporous silicon. *Langmuir*. 2016;32(30): 7452–7458. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00650>
33. Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Попов А. Е., Агапов Б. Л., Турищев С. Ю. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2008;72(4): 484–490. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9934166>
34. Canham L. *Handbook of porous silicon*. Springer Cham; 2018., 1613 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>
35. Мануковский Э. Ю. *Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Воронеж, ВГУ. 1999. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/elektronnaya-struktura-sostav-i-fotoluminescenciya-poristogo-kremniya>
36. Kashkarov V., Nazarikov I., Lenshin A., Terekhov ... Domashevskaya E. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2009;6 (7): 1557–1560. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881019>
37. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Домашевская Э. П., Середин П. В., Бельтюков А. Н., Гильмутдинов Ф. З. Состав нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления. *Физика твердого тела*. 2017;59(4): 773–782. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29257193>
38. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectronspectroscopy techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2001; 114–116: 895–900. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00393-5)
39. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Ципенюк В. Н., Середин П. В., Агапов Б. Л., Минаков Д. А., Домашевская Э. П. Оптические свойства пористого кремния, обработанного тетраэтилортосиликате. *Журнал технической физики*. 2013;58(2): 136–140. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20325813>
40. Lenshin A. S., Seredin P. V., Kashkarov V. M., Minakov D. A. Origins of photoluminescence degradation in porous silicon under irradiation and the way of its elimination. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017;64: 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.020>
41. Turishchev S. Yu., Lenshin A. S., Domashevskaya E. P., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Pankov K. N., Khoviv D. A. Evolution of nanoporous silicon phase composition and electron energy structure under natural ageing. *Physica Status Solidi C*. 2009;6(7): 1651–1655. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881015>

Информация об авторах

Леньшин Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>
lenshinas@mail.ru

Ким Ксения Борисовна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>
kmkсениya@yandex.ru

Агапов Борис Львович, к. т. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

b.agapov2010@yandex.ru

Кашкаров Владимир Михайлович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9460-9244>
kash@phys.vsu.ru

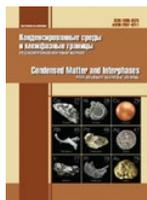
Лукин Анатолий Николаевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>
ckp_49@mail.ru

Нифталиев Сабухи Илич-оглы, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>
sabukhi@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2022; одобрена после рецензирования 25.12.2022; принята к публикации 26.12.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11260>

Исследование локальной атомной структуры окружения ионов цинка различной концентрации при их взаимодействии с ленгмюровским монослоем арахиновой кислоты

В. Ю. Лысенко¹, М. А. Кременная¹, С. Н. Якунин², А. В. Рогачев², Г. Э. Яловега¹✉

¹ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

²ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт»,

пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Жизненно важные клеточные процессы зависят от контролируемого транспорта ионов металлов через биологические мембраны. Биологическая мембрана является сложной системой, состоящей из липидов и белков, поэтому для ее моделирования используют упрощенные системы, в частности – мономолекулярные слои.

В представленной работе впервые было проведено исследование взаимодействия ионов цинка из водной субфазы с ленгмюровским монослоем арахиновой кислоты методом рентгеновской спектроскопии поглощения в геометрии полного внешнего отражения. Рассмотрено влияние концентрации раствора $ZnCl_2$ водной субфазы на изменение локального окружения ионов цинка при взаимодействии с липидным монослоем сразу после его формирования. На основе теоретического анализа экспериментальных спектров XANES показано, что одним из способов взаимодействия молекул арахиновой кислоты с ионами цинка, сразу после формирования монослоя, является внутримолекулярное взаимодействие с образованием сподиевых (донорно-акцепторных) связей между катионом цинка и группой ОН карбоксильной группы арахиновой кислоты.

Ключевые слова: арахиновая кислота, рентгеновская спектроскопия поглощения, полное внешнее отражение, липидный слой, Ленгмюровская ванна, субфаза, тонкие пленки

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант № МК-2767.2021).

Для цитирования: Лысенко В. Ю., Кременная М. А., Якунин С. Н., Рогачев А. В., Яловега Г. Э. Исследование локальной атомной структуры окружения ионов цинка различной концентрации при их взаимодействии с ленгмюровским монослоем арахиновой кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 367–372. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11260>

For citation: Lysenko V. Yu., Kremennaya M. A., Yakunin S. N., Rogachev A. V., Yalovega G. E. A study of the local atomic structure the environment of zinc ions of different concentrations during their interaction with the arachidic acid Langmuir monolayer. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 367–372. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11260>

✉ Яловега Галина Эдуардовна, e-mail: yalovega@sfedu.ru

© Лысенко В. Ю., Кременная М. А., Якунин С. Н., Рогачев А. В., Яловега Г. Э., 2023



1. Введение

Одной из важнейших проблем биологии и медицины остается вопрос строения и функционирования биологических мембран. Биологические мембраны – молекулярные «оболочки», отделяющие содержимое клеток от внешней среды. Они обеспечивают барьерную, транспортную, рецепторную, энергетическую и другие функции клеток. Регулируют взаимодействие клетки с внешней средой, а также являются средой протекания множества биохимических процессов [1]. Такие разнообразные функции невозможны без сложной структуры, которая обеспечивается многообразием основных компонентов мембраны и их взаимодействиями. Биологические мембраны состоят из двух основных компонентов: липидов и белков. Структурным остовом мембраны является липидный бислой, в который встроены различные белки [2].

Чтобы лучше понять взаимодействие между липидами и клеточной средой на молекулярном уровне, используют упрощенные искусственные модели биологических мембран. Различают две группы моделей биологических мембран: везикулярные и планарные. Планарная модель предполагает использование липидных монослоев в качестве модели биологической мембраны. Несмотря на то, что биомембраны состоят из двойного слоя, метод молекулярного монослоя позволяет смоделировать некоторые процессы, идущие в липидных бислоях, в липидном монослое на поверхности воды [3].

Модель липидного монослоя также пригодна для изучения мембранного связывания путем введения исследуемого вещества в водную субфазу под монослой. В частности, жизненно важные клеточные процессы зависят от контролируемого транспорта ионов металлов через мембрану. В этих случаях ленгмюровские монослои на границе воздух-вода являются лучшей моделью для изучения взаимодействия липидов с ионами металлов.

Одними из подходящих кандидатов на роль модели клеточной мембраны являются слои арахидоновой кислоты. Арахидоновая кислота представляет собой насыщенную длинноцепочечную жирную кислоту с двадцатью углеродными цепями, содержащую алифатический хвост. Цинк является эссенциально важным микроэлементом почти для всех существующих живых форм, а при высоких концентрациях может выступать в роли токсиканта [4]. Его высокая биоаккумуляция в организмах и растениях обусловлена, в том числе, хорошей растворимостью хлоридов цинка

в воде [5]. В нашей работе мы рассматривали взаимодействие арахидоновой кислоты с ионами цинка из водного раствора $ZnCl_2$, как модель взаимодействия ионов цинка из физиологической жидкости с липидным слоем биомембраны.

Наличие неорганических ионов в субфазе изменяет упорядочение молекул монослоя арахидоновой кислоты на границе воздух-вода. Неорганические ионы разных видов по-разному влияют на структурную организацию монослоя и поверхностно-объемное разделение стеариновых и кислотных слоев [6].

В настоящее время разработан мощный арсенал физико-химических методов изучения биохимических процессов в клетках. Однако изучение влияния микроэлементов на течение разнообразных клеточных процессов остается достаточно сложной задачей в связи с их присутствием в организме в следовых количествах. В отличие от других методов рентгеновская абсорбционная спектроскопия в ближней к краю поглощения области (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) может применяться практически к любому виду атомов и любой концентрации исследуемого элемента. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия чувствительна к локальному химическому окружению конкретного элемента, к характеру химической связи, количеству и типу лигандов, расстояниям металл-лиганд и степени окисления металла [7, 8].

Измерения XANES в флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения (ПВО) на поверхности жидкой субфазы – развивающийся метод, открывающий новые возможности для *in situ* мониторинга процессов структурообразования в двумерных монослоях и изучения объектов с экстремально низкими концентрациями поглощающего атома, такими как монослои металлопротеинов и липидов [9, 10].

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия ионов цинка из водной субфазы с ленгмюровским слоем арахидоновой кислоты методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES. В зависимости от концентраций раствора $ZnCl_2$ анализировались изменения в локальном окружении ионов цинка. На основе теоретического анализа экспериментальных спектров рассматривался один из способов взаимодействия монослоя с ионами цинка.

2. Экспериментальные и теоретические методы

Подготовка образцов. Арахидоновая кислота приобретена у Sigma-Aldrich Co. Водный рас-

твор $ZnCl_2$ использовался в качестве субфазы в ленгмюровской ванне. Измерения проводились для трех концентраций $ZnCl_2$ в растворе: $6 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Раствор арахидиновой кислоты наносили на поверхность субфазы. Слои сжимали до поверхностного давления $\pi = 20$ мН/м, давление поддерживали постоянным во время рентгеновских измерений.

Измерения спектров рентгеновского поглощения (XANES) на монослое арахидиновой кислоты на межфазной границе воздух/жидкость были выполнены в Курчатовском центре синхротронного излучения на линии поворотного магнита LANGMUIR. Спектры XANES для К-краев цинка были зарегистрированы во флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения с использованием монохроматора Si(111) со спектральной шириной ~ 2 эВ. Рентгеновский пучок наклонялся к поверхности жидкости с помощью двух плоских зеркал. Измерения спектров XANES проводились при фиксированном угле падения 0.8 критического угла θ_c . Глубина проникновения рентгеновских лучей, определяющая чувствительность измерений, составляла примерно 85 \AA .

Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения для К-краев цинка проводился методом конечных разностей в полном потенциале в программе FDMNES [11]. Размер кластеров, включаемых в расчет, подбирался таким образом, чтобы в него входили все атомы исследуемой модели. Для полученных спектров проводилась процедура лоренцевской свертки для учета эффектов уширения.

3. Результаты и обсуждение

Арахидиновая кислота ($C_{20}H_{40}O_2$) включает в свой состав гидрофильную карбоксильную группу и гидрофобные гидрокарбоновые цепочки. Такая структура арахидиновой кислоты определяет расположение этих молекул в составе монослоя на поверхности водной субфазы раствора $ZnCl_2$ в ленгмюровской ванне. Полярные карбоксильные группы погружены в жидкую фазу, а неполярные гидрокарбоновые цепочки обращены в воздушную среду (рис. 1).

Поверхностное давление липидного монослоя является важным параметром, используемым при анализе динамических и структурных свойств монослоев [12]. Для исследования связывания липидов интересующее биоактивное вещество вводят в водную субфазу под монослоем липидов, и его проникновение в липид-

ный слой можно контролировать, регистрируя изменения поверхностного давления или изменения площади монослоя при определенных значениях давления [13]. В данном эксперименте изменения площади монослоя использовались для контроля за динамикой происходящих процессов.

Измерения спектров XANES за К-краем цинка в системе – монослой арахидиновой кислоты на поверхности раствора $ZnCl_2$ (обозначено на рисунке как АК+ $ZnCl_2$) – начинались практически сразу (примерно через 7 минут) после достижения поверхностного давления 20 мН/м. Измерения проводились для 3-х концентраций $ZnCl_2$ в растворе: $6 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для всех значений концентраций давление в монослое во время проведения измерений удавалось поддерживать постоянным.

Общей тенденцией изменения спектров для системы (АК+ $ZnCl_2$) при увеличении концентрации $ZnCl_2$ в растворе является сдвиг края поглощения на ~ 1.1 эВ, уменьшение интенсивностей пика А и С при одновременном увеличении энергетических расстояний между ними, а также увеличение интенсивности пика В (рис. 2, направление изменений показано стрелками). Наблюдаемые различия в спектрах отражают изменения в локальном окружении ионов цинка в присутствии арахидиновой кислоты в зависимости от концентрации раствора $ZnCl_2$. Как видно из рис. 2, спектры для системы АК+ $ZnCl_2$ совпадают по форме (одинаковый набор максимумов и перераспределение интенсивностей между пиками) со спектром раствора $ZnCl_2$ (в отсутствие арахидиновой кислоты) [10], но различаются по интенсивности и энергетическому расстоянию между пиками. Это говорит о различиях

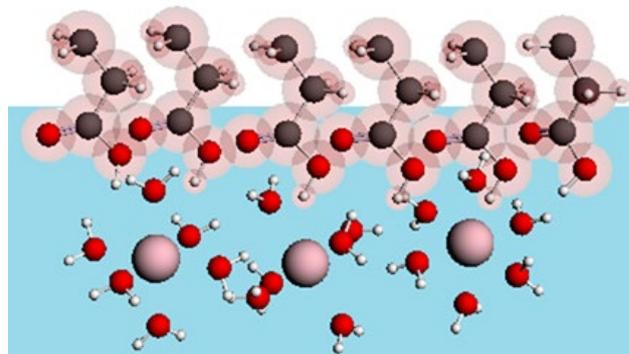


Рис. 1. Схематичное изображение расположения молекул арахидиновой кислоты на поверхности раствора $ZnCl_2$ (голубая плоскость)

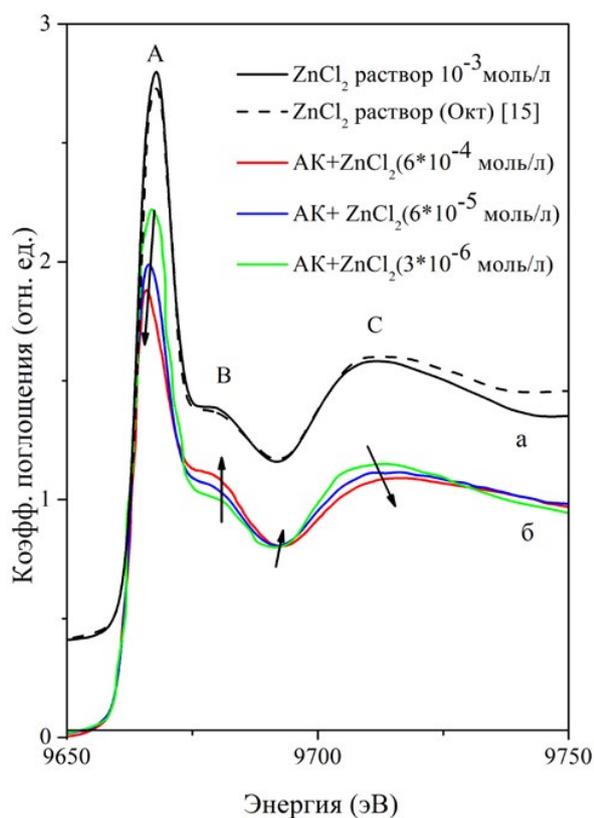


Рис. 2. Экспериментальные спектры XANES за К-краем цинка: (а) раствора ZnCl_2 концентрации 10^{-3} моль/л в сопоставлении со спектром из работы [15]; (б) монослоя арахидиновой кислоты (АК) на поверхности растворов ZnCl_2 с концентрациями $6 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

в локальном окружении ионов цинка в чистом растворе и в присутствии арахидиновой кислоты. Спектр раствора с концентрацией 10^{-3} моль/л практически полностью совпадает со спектром из работы [14] (рис. 2, пунктир), где Zn^{2+} находится в октаэдрическом окружении. Следует отметить, что спектры раствора получены тем же методом регистрации, что и в системе $\text{AK} + \text{ZnCl}_2$, но из объема субфазы, т. е. при угле падения рентгеновского пучка больше критического угла θ_c .

Чтобы проследить за направлением изменений в локальной структуре Zn^{2+} при контакте ионов цинка с монослоем, было использовано теоретическое моделирование экспериментальных спектров XANES. Хлориды цинка в водном растворе могут образовывать комплексы разных видов с разным количеством связанных молекул воды в различном геометрическом окружении [15]. При низких концентрациях < 1 моль/л одну из доминирующих ролей в растворе играют комплексы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [16]. Для этого комплекса (рис. 3а) были рассчитаны теоретические

спектры XANES за К-краем цинка. Межатомные расстояния $\text{Zn}-\text{O}$ в комплексе $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ по данным различных литературных источников варьируются в диапазоне от 2.05 до 2.14 Å. На рис. 3 показана чувствительность спектров XANES к изменению ближайшей симметрии окружения Zn^{2+} . Отклонение от октаэдрической геометрии окружения цинка лигандами H_2O в сторону искаженного октаэдра приводит к более явному проявлению пика В на спектре и изменению формы основного пика. Искажения в октаэдре состояли в удлинении аксиальных расстояний до 2.7 Å по сравнению с расстояниями, типичными для водного комплекса $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Далее были проведены расчеты для структурной модели, в которой гидроксильная группа OH карбоксильной группы арахидиновой кислоты замещает молекулу воды в вершине октаэдра (рис. 3 б). Межатомные расстояния $\text{Zn}-\text{OH}$ в этом случае также были равны 2.7 Å. Данная модель использовалась для рассмотрения возможности образования внутримолекулярных $\text{Zn} \cdots \text{O}$ сподиевых (донорно-акцепторных) связей между катионом цинка и группой OH арахидиновой кислоты, когда межатомные расстояния превышают сумму ковалентных радиусов. Подобный тип взаимодействия является альтернативой водородной связи и наблюдается в комплексах Zn^{2+} [17]. Для данной модели наблюдается хорошее согласие с экспериментом. Следует отметить, что при более длительном взаимодействии арахидиновой кислоты с раствором ZnCl_2 наблюдается усиление тенденции изменения спектров XANES в системе $\text{AK} + \text{ZnCl}_2$, что может свидетельствовать о наличии других видов связывания в этой системе [18].

4. Заключение

В работе впервые получены спектры рентгеновского поглощения для К-края цинка в режиме полного внешнего отражения для системы - монослой арахидиновой кислоты на поверхности раствора ZnCl_2 различной концентрации ($6 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Анализ спектров XANES свидетельствует о том, что локальное окружение ионов цинка изменяется сразу после формирования ленгмюровского монослоя и зависит даже от незначительных изменений концентрации. На основе анализа теоретических спектров XANES можно предположить, что одним из способов взаимодействия арахидиновой кислоты с водными комплексами Zn^{2+} является внутримолекулярное взаимодействие с образованием сподиевых (донорно-акцепторных) связей

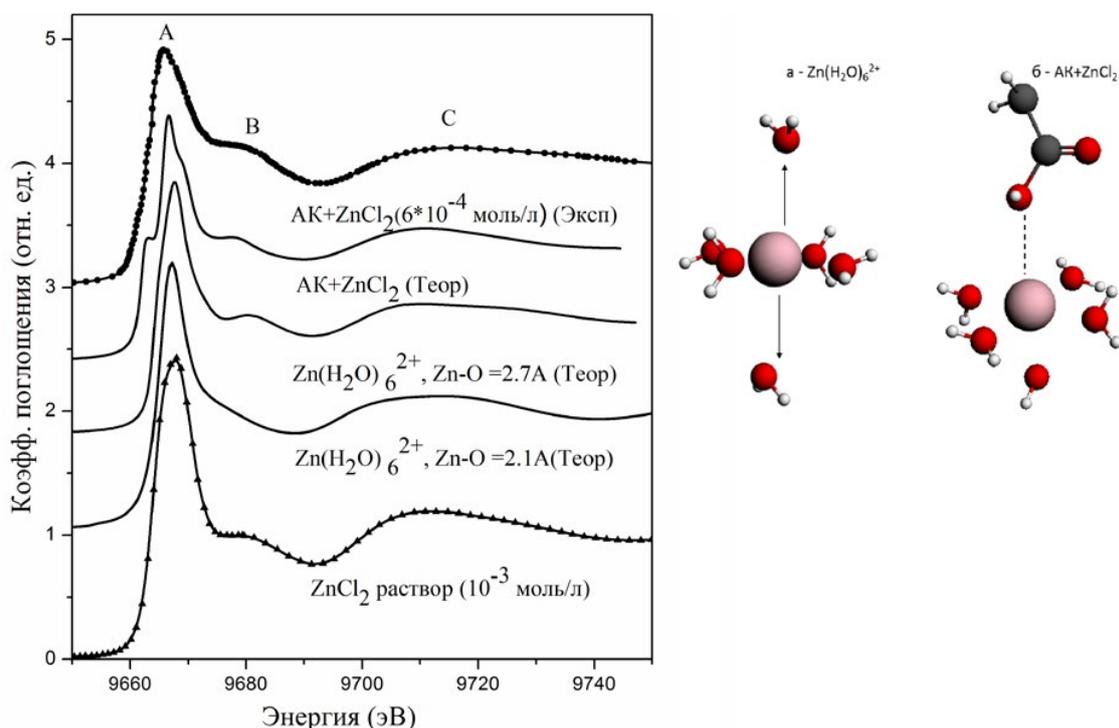


Рис. 3. Сравнение теоретических спектров XANES (сплошная линия) за К-краем цинка для модели $Zn(H_2O)_6^{2+}$ (а) и $AK+ZnCl_2$ (б) с экспериментальными спектрами (символы) раствора $ZnCl_2$ и $AK+ZnCl_2$ ($6 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

между катионом цинка и группой OH карбоксильной группы арахидоновой кислоты. При этом симметрия окружения цинка изменяется от октаэдра к искаженному октаэдру с увеличением аксиального расстояния Zn-OH. Различия в степени изменения локальной структуры цинка в системе «монослой арахидоновой кислоты – раствор $ZnCl_2$ » при различных концентрациях могут быть связаны с количеством взаимодействовавших молекул арахидоновой кислоты, либо с другим типом взаимодействия.

Заявленный вклад авторов

Лысенко В. Ю. – теоретическое моделирование спектров рентгеновского поглощения XANES, литературный поиск. Кременная М. А. – построение и обоснование структурных моделей. Якунин С. Н. – Разработка методики и измерения спектров рентгеновского поглощения XANES во флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения с использованием синхротронного излучения. Рогачев А. В. - Измерения спектров рентгеновского поглощения XANES во флуоресцентном режиме в условиях полного внешнего отражения с использованием синхротронного излучения. Яловега Г. Э. – анализ литературных источников, анализ и интерпретация экспериментальных и теоретиче-

ских спектров XANES, обоснование результатов и выводов.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Watson H. Biological membranes. *Essays in Biochemistry*. 2015;59: 43–69. <https://doi.org/10.1042/bse0590043>
2. Мухомедзянова С. В., Пивоваров Ю. И., Богданова О. В., Дмитриева Л. А., Шулунов А. А. Липиды биологических мембран в норме и патологии (обзор литературы). *Acta Biomedica Scientifica*. 2017;2(5(1)): 43–49. https://doi.org/10.12737/article_59e8bcd3d6fcb1.49315019
3. Wiśniewska-Becker A., Gruszecki W. I. 2 - Biomembrane models. In: *Drug-biomembrane interaction studies*. Woodhead Publishing. 2013: 47–59. <https://doi.org/10.1533/9781908818348.47>
4. Sandstead H. H. *Handbook on the Toxicology of Metals, 4th ed.* Elsevier. 2014: 1369–1386.
5. Pipan-Tkalec Z., Drobne D., Jemec A., Romih T., Zidar P., Bele M. Zinc bioaccumulation in a terrestrial invertebrate fed a diet treated with particulate ZnO or $ZnCl_2$ solution. *Toxicology*. 2010;269(2-3): 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.004>

6. Li S., Du L., Wei Z., Wang W. Aqueous-phase aerosols on the air-water interface: Response of fatty acid Langmuir monolayers to atmospheric inorganic ions. *Science of the Total Environment*. 2017;580: 1155–1161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.072>
7. Bokhoven J. A., Lamberti C. (eds.). *X-Ray absorption and X-Ray emission spectroscopy: Theory and Applications*. John Wiley & Sons. 2016. <https://doi.org/10.1002/9781118844243>
8. Шматко В. А., Мясоедова Т. Н., Михайлова Т. А., Яловега Г. Э. Особенности электронной структуры и химических связей в композитах на основе полианилина, полученных бескислотным методом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;4(4): 567–578. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2367>
9. Konovalov O. V., Novikova N. N., Kovalchuk M. V., ... Yakunin S. N. XANES measurements for studies of adsorbed protein layers at liquid interfaces. *Materials*. 2020;13(20): 4635. <https://doi.org/10.3390/ma13204635>
10. Новикова Н. Н., Якунин С. Н., Ковальчук М. В., ... Топунов А. Ф. Возможности рентгеновской абсорбционной спектроскопии в геометрии полного внешнего отражения для исследования белковых пленок на жидкости. *Кристаллография*. 2019;64(6): 931–937. <https://doi.org/10.1134/S0023476119060134>
11. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review*. 2001;63: 125120. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.125120>
12. Sujak A., Gagos M., Serra M. D., Gruszecki W. I. Organization of two-component monomolecular layers formed with dipalmitoylphosphatidylcholine and the carotenoid pigment, canthaxanthin. *Molecular Membrane Biology*. 2007;24(5-6): 431–41. <https://doi.org/10.1080/09687860701243899>
13. Hereć M., Gagoś M., Kulma M., Kwiatkowska K., Sobota A., Gruszecki W. I. Secondary structure and orientation of the pore-forming toxin lysenin in a sphingomyelin-containing membrane. *Biochim Biophys Acta*. 2008;1778(4): 872–9. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2007.12.004>
14. Alloteau F., Valbi V., Majérus O., Biron I., Lehuède P., Caurant D., Seyeux A. Study of a surface treatment based on zinc salts to protect glasses from atmospheric alteration: Mechanisms and application to ancient glass objects in museum. In: *Glass Atmospheric Alteration: Cultural Heritage, Industrial and Nuclear Glasses*. Paris (France): Hermann edition, 2019. pp. 192–202.
15. Silber H. B., Simon D., Gaizer F. Octahedral-tetrahedral geometry changes for zinc(II) in the presence of chloride ions. *Inorganic Chemistry*. 1984;23(18): 2844–2848. <https://doi.org/10.1021/ic00186a026>
16. Parchment O. G., Vincent M. A., Hillier I. H. Speciation in aqueous zinc chloride. An *ab initio* hybrid microsolvation/continuum approach. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1996;100(23): 9689–9693. <https://doi.org/10.1021/jp960123z>
17. Karmakar M., Frontera A., Chattopadhyay S., Mooibroek T., Bauzá A. Intramolecular spodium bonds in Zn(II) complexes: insights from theory and experiment. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(19): 7091. <https://doi.org/10.3390/ijms21197091>
18. Kremennaya M. A., Lysenko V. Y., Novikova N. N., Yakunin S. N., Rogachev A. V., Yalovega G. E. X-ray spectral diagnostics of the local environment of zinc in the arachidic acid layers. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2103: 012171. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012171>

Информация об авторах

Лысенко Виктория Юрьевна, магистрант 2-го года обучения физического факультета Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0538-7772>
viktoriya.250699@mail.ru

Кременная Мария Андреевна, к. ф.-м. н., старший преподаватель физического факультета Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0894-5733>
kremennayamariya@gmail.com

Якунин Сергей Николаевич, к. ф.-м. н., первый заместитель руководителя Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

s.n.yakunin@gmail.com

Рогачев Александр Владимирович, н. с. Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6026-1534>
a.v.rogachev@ya.ru

Яловега Галина Эдуардовна, д. ф.-м. н., заведующая кафедрой физики наносистем и спектроскопии физического факультета, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0157-6955>
yalovega@sfedu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022; одобрена после рецензирования 22.12.2022; принята к публикации 26.12.2022; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>**Водородопроницаемость фольги из холоднокатаных сплавов 48Cu52Pd с различной предобработкой поверхности**Н. Б. Морозова¹✉, Л. Е. Сидякина¹, А. И. Донцов^{1,2}, А. В. Введенский¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация**Аннотация**

Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и/или газовой фазы, поэтому чистота поверхности металлов и сплавов имеет особое значение. Цель данной работы – выявление роли предварительной подготовки поверхности с применением импульсов фотонов, ультразвука и циклирования потенциала в формировании параметров водородопроницаемости металлических холоднокатаных мембран из сплава 48Cu52Pd.

Объектом исследования служила фольга медно-палладиевого гомогенного сплава состава 48 ат. % Cu – 52 ат. % Pd. Исследуемые образцы получены методом холодной прокатки, толщина которых составляла 10 и 16 мкм. Предварительная подготовка поверхности включала в себя промывание в ацетоне, использование ультразвука, импульсной фотонной обработки, а также четырехкратное циклирование в широкой области потенциалов. Электрохимические исследования проведены методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном растворе 0.1M H₂SO₄. Расчет параметров водородопроницаемости проведены с применением математических моделей для образцов конечной и полубесконечной толщины.

Установлено, что для фольги сплава 48Cu52Pd обработка поверхности импульсами фотонов приводит как к росту скорости ионизации атомарного водорода, так и к увеличению шероховатости ее поверхности. Коэффициент диффузии атомарного водорода не зависит от способа предварительной обработки поверхности ультразвуком и импульсами фотонов. Константа скорости экстракции атомарного водорода после применения фотонной обработки возрастает, следовательно, облегчаются процессы как внедрения, так и ионизации H вследствие освобождения активных центров поверхности. Электрохимическая очистка поверхности при проведении четырехкратного циклирования потенциала способствует росту константы скорости экстракции атомарного водорода.

Ключевые слова: фольга 48Cu52Pd, холодная прокатка, водородопроницаемость, предподготовка поверхности, импульсная фотонная обработка, ультразвук

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект № FZGU-2023-0006.

Для цитирования: Морозова Н. Б., Сидякина Л. Е., Донцов А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги из холоднокатаных сплавов 48Cu52Pd с различной предобработкой поверхности. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 373–382. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

For citation: Morozova N. B., Sidiyagina L. E., Dontsov A. I., Vvedenskii A. V. Hydrogen permeability of 48Cu52Pd cold-rolled alloy foil and different methods of its surface pretreatment. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 373–382. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

© Морозова Н. Б., Сидякина Л. Е., Донцов А. И., Введенский А. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Получение водорода высокой чистоты важно не только для водородной энергетики, но также для гидроочистки, гидрокрекинга, получения синтетического топлива и т. д. [1]. Различные материалы, такие как полимеры, цеолиты, углерод и некоторые металлы, ранее исследованы в целях получения высококачественных мембран для выделения H_2 из смеси с другими газами [2], однако большинство из перечисленных мембран демонстрируют низкую селективность. Мембраны на основе палладия обладают высокой проницаемостью и селективностью к молекулярному водороду в связи с высокой скоростью его диссоциации и быстротой проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы [3]. Основное требование к таким мембранам связано с предотвращением отравления их поверхности серой и ее соединениями. Для этого к палладию добавляют медь, золото и серебро, как по отдельности, так и в различных комбинациях [4–6].

В частности, мембраны из сплавов системы Pd-Cu признаны наиболее перспективными в связи с их относительно низкой стоимостью, заметной устойчивостью к отравлению и более высокой водородопроницаемостью по сравнению с другими мембранами на основе Pd [5, 7–10]. Во всем интервале концентраций кристаллические сплавы Pd-Cu представляют собой непрерывный ряд твердых растворов [11]. При этом сплав Cu-Pd с содержанием палладия 47 ат. %, демонстрирует наиболее высокую водородную проницаемость [12]. Он также является экономически эффективным, поскольку содержание меди составляет чуть больше 50 ат. % [5]. Такой сплав обладает резким максимумом водородопроницаемости и при равновесии образует β -фазу твердого раствора Pd-Cu. Отмечено [9], что несмотря на одинаковые соотношения компонентов в сплаве высокотемпературная фаза с ГЦК решеткой (α -фаза), благодаря плотной структуре, демонстрирует значительно более низкую водородопроницаемость, чем β -фаза.

Процесс проникновения атомарного водорода вглубь металлической фазы осложнен фазограничным переходом со стороны жидкой и/или газовой фазы [13], в связи с чем предъявляются дополнительные требования к чистоте поверхности металлов и сплавов. Особенно это важно при использовании металлических мембран, полученных методом холодной прокатки. В частности, использование органических масел при

прокатке сильно загрязняет поверхность металлической фазы, что тормозит процесс проникновения атомарного водорода в металл. Кроме того, масла могут образовывать прочные полимерные пленки на поверхности. В случае изготовления тонких мембран, с толщиной порядка нескольких мкм, механическая очистка их поверхности вообще не приемлема, а при использовании сплавных мембран, кроме того, исключается возможность использования химического травления.

Одними из наиболее распространенных методов подготовки поверхности металлических образцов, которые можно применить для сплавов, являются: лазерная [14, 15] и ультразвуковая [16, 17] очистка, высокотемпературный отжиг [18, 19], а также электрохимическая очистка [20]. Большинство физических методов очистки достаточно эффективны, удаляют стойкие поверхностные загрязнения, но чрезмерная интенсивность очистки приводит к повреждению поверхности. В то же время электрохимический метод очистки позволяет путем подбора потенциала и оптимального количества циклирования удалять вещества различной растворимости с поверхности благородных металлов, а также сплавов на их основе без изменения морфологии поверхности [21].

Цель данной работы – выявление роли предварительной подготовки поверхности с применением импульсов фотонов, ультразвука и циклирования потенциала в формировании параметров водородопроницаемости металлических холоднокатанных мембран из сплава 48Cu52Pd.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана медно-палладиевая фольга толщиной l и состава 48 ат. % Cu – 52 ат. % Pd, полученная методом холодной прокатки*. Фольга подвергалась разным способам предподготовки поверхности. Условия предподготовки включали в себя промывание в ацетоне (30 мин) в ультразвуковой ванне (ODA-LQ07 (Россия)) при рабочей частоте 40 кГц. Далее следовала импульсная фотонная обработка (ИФО) при энергии излучения ~ 35 Дж·см⁻² на установке УОЛП-1 в вакууме 10^{-3} Па с применением мощных импульсных ксеноновых ламп типа ИНП 16/250 (спектр излучения 0.2 – 1.2 мкм), а также последующий отжиг в вакууме при 350 °С.

* Изготовление образцов сплавов палладия проведено в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова

Толщина образцов и способ предподготовки поверхности представлены в табл. 1.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Compact. Рабочий электрод представлял собой образец металлической фольги из сплава 48Cu52Pd, прикрепленный с помощью токопроводящего графитового клея к электроду из спектрально чистого графита. Исследования вели в деаэрированном растворе 0.1M H₂SO₄ (ос.ч.) в трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовался медно-сульфатный электрод ($E = 0.298$ В). Вспомогательным электродом служил электрод из платинированной платины Pt(Pt). Все потенциалы в работе пересчитаны относительно стандартного водородного электрода, а токи отнесены к единице видимой поверхности. Площадь исследуемых образцов фольги не превышала 0.5 см².

Исследования проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии.

Получение вольтамперограмм (ВАГ) начинали с предварительного четырехкратного циклирования рабочего электрода в области потенциалов от $E_c = -0.27$ В до $E_a = 1.70$ В со скоростью сканирования 5 мВ/с. Перед началом циклирования, а также далее между циклами, проводилась предполяризация электрода в рабочем растворе при потенциале $E_{\text{пп}} \approx 0.30$ В в течение $t_{\text{пп}} = 500$ с. Электрод при этом не извлекали из раствора. Найдено, что увеличение числа циклов не приводит к существенным изменениям формы вольтамперограмм.

Методом циклической вольтамперометрии также определен потенциал ионизации атомарного водорода $E_{\text{п}}$ как потенциал пика ионизации водорода на четвертой циклограмме. Величину $E_{\text{п}}$ использовали при получении анодного полупериода хроноамперограммы. Отметим, что значения $E_{\text{п}}$ несколько различались вследствие некоторой неоднородности поверхности сплава после прокатки.

Перед получением i, t -зависимостей проводилась предполяризация электрода при потенциале $E_{\text{пп}} \approx 0.30$ В, который соответствует значениям катодного тока, не превышающим 2–4 мкА. Хроноамперограммы получены при катодном потенциале наводороживания $E_c = -0.08$ В за t_c от 1 до 10 с, а также анодном потенциале ионизации $E_{\text{п}}$ в течение $t_a = 500$ с. Катодный полупериод хроноамперограммы характеризует процесс инжекции атомарного водорода, в то время как анодный отражает его экстракцию. Время наводороживания образцов выбрано таким образом, чтобы не допустить образование β -фазы гидрида палладия внутри металлической фазы. За $t_c = 10$ с в сплаве образуется α -фаза твердого раствора Pd-H, которая характеризуется соотношением H/Pd = 0.02. Полагали, что перезарядка двойного электрического слоя завершается достаточно быстро, а потому наблюдаемый в течение не менее 500 с спад анодного тока i_a главным образом обусловлен фарадеевским процессом ионизации атомарного водорода.

Микрофотографии исследуемых образцов получены на атомно-силовом микроскопе Solver P47PRO (Россия) в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования.

3. Результаты и их обсуждение

2.1. Анализ циклических вольтамперограмм и хроноамперограмм

Циклические вольтамперограммы четырехкратного циклирования, полученные на исследуемых образцах, представлены на рис. 1. Они характеризуются двумя основными пиками. Пик на анодной ветви кривой соответствует ионизации атомарного водорода при $E \sim 0.2-0.4$ В, а пик на катодной ветви при $E \sim 0.55$ В – восстановлению PdO [22]. Отсутствие пика ионизации при первом циклировании на образцах 1 и 3 говорит о том, что активные центры поверхности остаются заблокированными даже после применения УЗ и ИФО. Следовательно, процедура предподготовки, которую использовали для

Таблица 1. Исследуемые объекты и способ предподготовки их поверхности

Образец	l , мкм	Способ предподготовки		
		Ацетон	УЗ (30 мин)	Длительность ИФО, с ; $I = 50$ А
1	16	+	+	–
2	10	+	+	1.0·10 (одна сторона)
3	10	+	+	0.7·10 (две стороны)
4	10	+	+	0.7·10 (одна сторона)

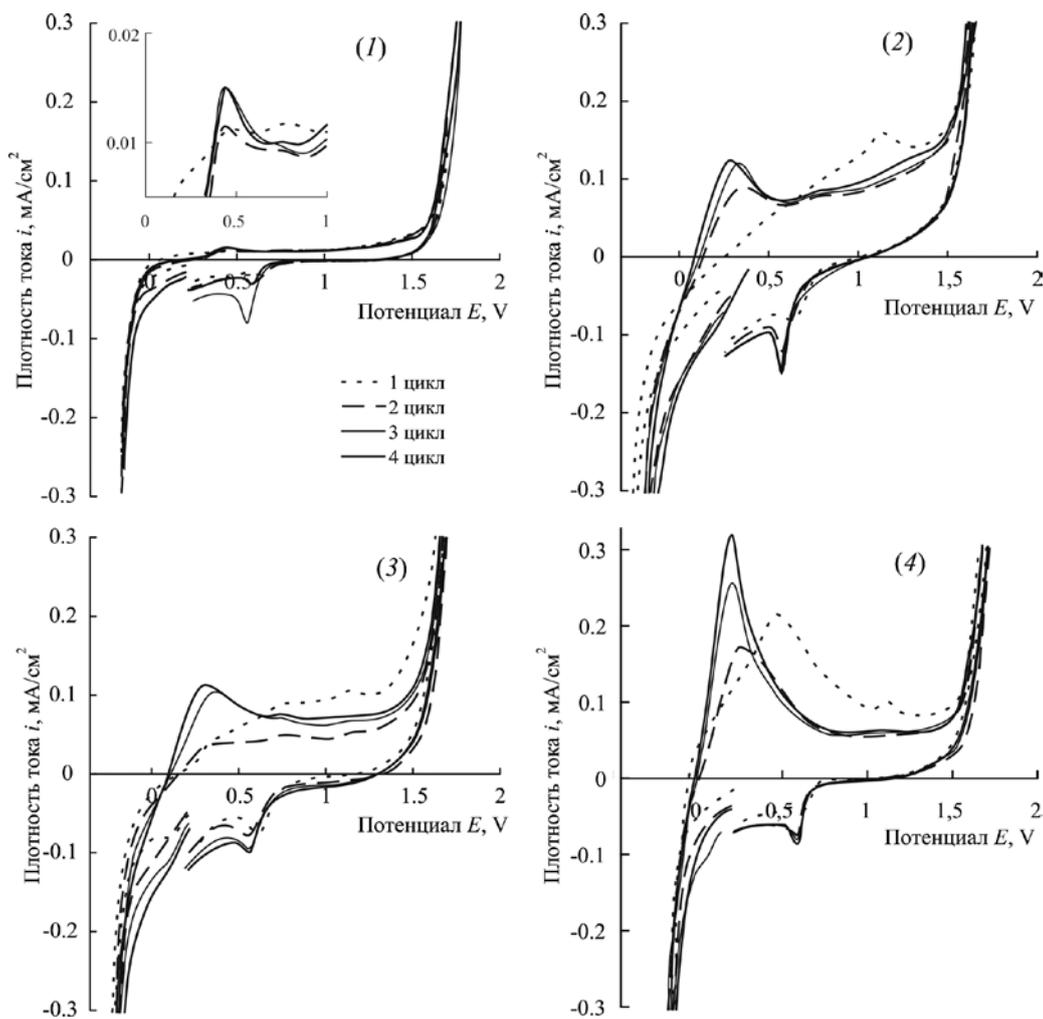


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые с четырехкратным сканированием потенциала образцов 1–4 сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H₂SO₄ со скоростью сканирования 5 мВ/с

этих образцов, малоэффективна. Можно предположить, что не происходит полного удаления продуктов отжига масла, используемого при прокатке сплавов. В области потенциалов от 1.1 до 1.3 В на анодной ветви кривой наблюдается размытый пик электроокисления (ЭО), вероятно, связанный с окислением следов органических масел на поверхности. Однако на последующих циклах заметно его подавление и, как следствие, появление (образцы 1, 3) или возрастание (образцы 2, 4) пика ионизации атомарного водорода.

Для нахождения параметров процессов внедрения и ионизации атомарного водорода получены двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы. Все хроноамперограммы соответствуют времени наводороживания образцов $t_c = 10$ с. Как катодные, так и анодные спады тока на всех образцах имеют одинаковый характер.

На катодных спадах тока наблюдается довольно резкое снижение скорости экстракции за первые 3–4 секунды. Для образца 4 этот спад происходит более резко, чем для образцов 1–3. Анодные спады тока также имеют четкий пик тока ионизации H, который нелинейно снижается и завершает резкий спад уже после первых 10 с (рис. 2).

Наибольшие скорости ионизации наблюдаются на четвертом образце, а наименьшие на первом, а значит использование ИФО играет значительную роль в устранении масляных продуктов прокатки и последующего отжига образца. Из сопоставления полученных результатов видно, что наибольшая скорость ионизации наблюдается на фольге четвертого образца, который подвергался промыванию в ацетоне, воздействию ультразвука и фотонной обработке с одной стороны. Наименьший пик ионизации характерен для образца без применения ИФО.

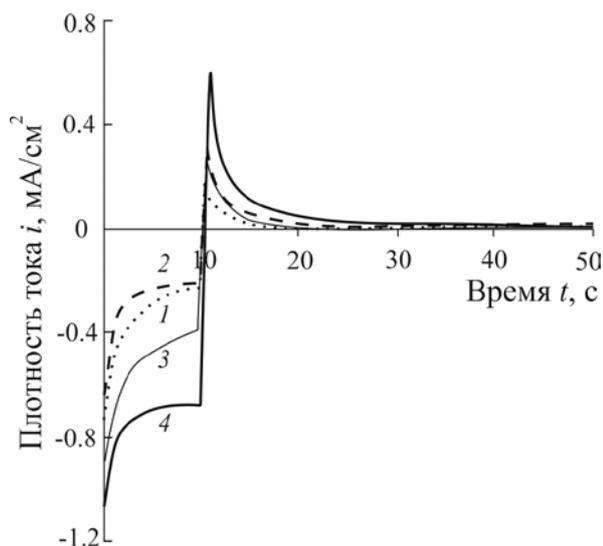


Рис. 2. Совмещенные катодные и анодные хроноамперограммы исследуемых образцов (1–4) сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H₂SO₄ после проведения четырехкратного циклирования при $t_c = 10$ с

Следовательно, фотонная обработка поверхности вносит заметный вклад в очистку поверхности образцов сплава палладия с медью после прокатки, причем данный эффект заметно проявляется на всех образцах, подвергнутых облучению фотонами.

2.2. Микроскопическое исследование поверхности образцов

Геометрические характеристики поверхности сплавов 48Cu52Pd как до, так и после ИФО установлены с помощью атомно-силовой ми-

кроскопии (АСМ). При сопоставлении микрофотографий (рис. 3) видно, что применение ИФО приводит к появлению глобул на поверхности образцов, достигающих размеров ~700 нм. Глобулы находятся на исходно ровной поверхности, что дает основание полагать их образование в результате обратного осаждения сплава после процедуры ИФО. Наличие данных частиц приводит к увеличению общей площади поверхности исследуемых образцов. Также на микрофотографиях до проведения ИФО отчетливо видны границы зерен сплава, диаметр которых составляет около 15–20 мкм.

По результатам АСМ шероховатость поверхности сплава после ИФО увеличивается в 3–5 раз. Можно предположить, что после проведения импульсной фотонной обработки поверхности происходит не только удаление продуктов масел, используемых при прокатке, но и обратное осаждение сплава с образованием глобул. Результатом этого является развитие поверхности сплава.

Возрастание скорости ионизации водорода на сплавах после проведения ИФО может быть связано и с увеличением площади поверхности образцов. Однако даже пятикратное ее увеличение (если сравнивать высоту пиков вольтамперограмм 1 образца без ИФО с образцами 2–4) не приведет к результатам, полученным на образцах 2–4. Это означает, что увеличение скорости ионизации водорода следует связать не столько с ростом площади поверхности сплава, сколько с изменением состояния его поверхностного слоя.

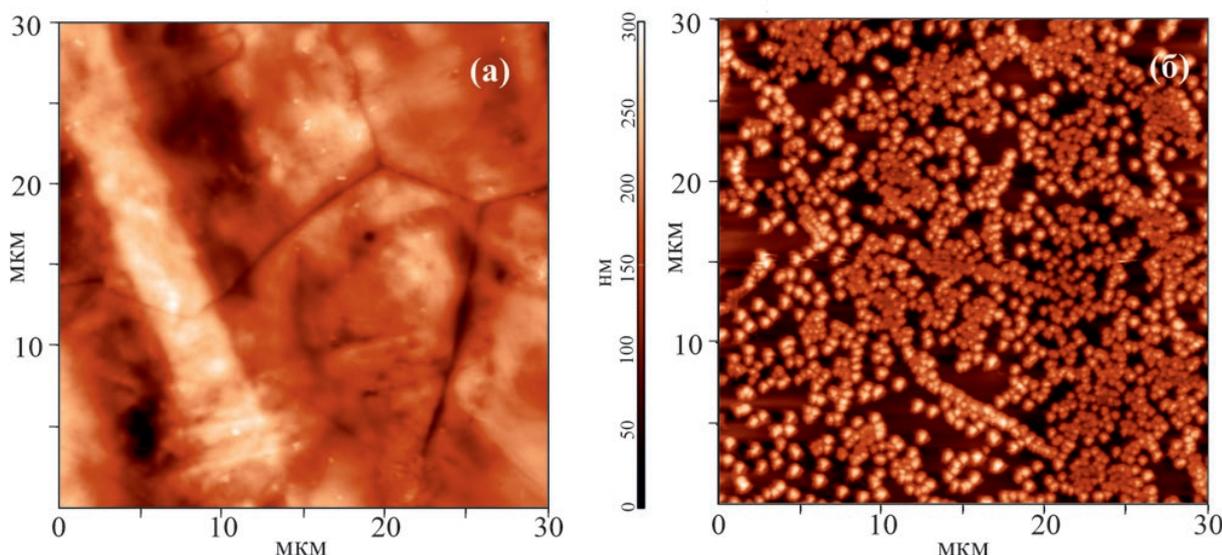


Рис. 3. АСМ-микрофотографии, полученные на сплаве 48Cu52Pd до (а) и после (б) проведения ИФО

2.3. Расчет параметров водородопроницаемости

Для обработки i, t -кривых использовались две модели нахождения параметров водородопроницаемости. Первая модель справедлива для образцов полубесконечной толщины [13], для которых за период наводороживания 10 с атомарный водород не успевает пересечь исследуемый образец. Ее применение адекватно описывает процессы внедрения и ионизации атомарного водорода для образцов с толщиной более 10 мкм. Вторая модель, применима для образцов конечной толщины, не превышающих 10 мкм [24].

В связи с тем, что образец 1 имеет толщину 16 мкм, для него справедливо использование первой модели для расчетов параметров водородопроницаемости. В то же время спады токов, полученные на образцах 2–4, обрабатывались по модели тонких электродов. Это означает, что для первого образца не представляется возможным рассчитать коэффициент диффузии D_H . Здесь можно найти только комплексный параметр, а именно коэффициент водородопроницаемости K_D , включающий в себя коэффициент диффузии и изменение концентрации атомарного водорода в пленке от ее равновесного значения Δc_H :

$$K_D = \sqrt{D_H} \cdot \Delta c_H \quad (1)$$

На катодных хроноамперограммах можно выделить две области спада тока. Одна расположена при начальных временах $t \leq 3$ с, а вторая – при временах $t > 4$ с. В начальный промежуток времени скорость определяющей стадией является именно стадия перехода атомарного водорода через межфазную границу раствор/металл. Следовательно, на начальном участке осуществляется фазограничный контроль процесса внедрения атомарного водорода, который для электродов с $l > 10$ мкм описывается уравнением [13]:

$$i_c(t) = i_c(0) - [i_c(0) - i_c^\infty] \cdot \frac{2\bar{k}}{\pi^{1/2} \cdot D_H^{1/2}} \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

а для образцов с $l < 10$ мкм [23]:

$$\ln[i_c(t) - i_c^\infty] = \ln(F\bar{k}\Delta c_H) - \frac{\bar{k}t}{l} \quad (3)$$

Здесь $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодный ток хроноамперограмм соответственно, \bar{k} – эффективная константа скорости экстракции H.

При временах процесса наводороживания, превышающих 4 с, контроль переходит к ста-

дии твердофазной диффузии, и для образцов с $l > 10$ мкм описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \quad (4)$$

тогда как для образцов с $l < 10$ мкм:

$$\ln[i_c(t) - i_c^\infty] = \ln\left(\frac{2FD_H}{l} \Delta c_H\right) - \frac{2D_H t}{l^2} \quad (5)$$

Параметры водородопроницаемости, найденные по анодным спадам тока, также рассчитаны с применением двух математических моделей. Однако вследствие более сложного математического решения уравнения, описывающего полную анодную кривую спада тока, удается количественно рассмотреть только случай смешанной диффузионно-фазограничной кинетики. При этом рассматривали участки анодных хроноамперограмм, полученные при $t > 30$ с. В данном случае в моделях для электродов как полубесконечной, так и конечной толщины уравнения линеаризации анодных спадов тока имеют вид:

– для электродов с $l > 10$ мкм

$$i_a(t) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{(t-t_c)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right); \quad (6)$$

– для электродов с $l < 10$ мкм

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D_H (t-t_c)}{4l^2} \quad (7)$$

Здесь $i_a(t_c)$ и i_a^∞ – начальный и стационарный анодный ток хроноамперограмм соответственно.

С применением уравнений линеаризации (2)–(7) в данных условиях удается рассчитать только параметры D_H и Δc_H – для тонких образцов, и K_D – для образца 1, которые находили по величине наклонов линеаризованных зависимостей. Полученные параметры представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что использование обработки поверхности с применением импульсов фотонов практически не влияет на коэффициент диффузии образцов 2–4, который в первую очередь определяется структурой и химическим составом сплава. Однако концентрация атомарного водорода в сплаве линейно снижается при уменьшении интенсивности облучения при переходе от второго образца к четвертому, причем как на начальном этапе, когда реализуется фазограничный контроль, так и при больших временах, когда доминирует диффузионный контроль.

Таблица 2. Значения параметров водородопроницаемости, рассчитанные по катодным и анодным хроноамперограммам в условиях кинетики с разным контролем

Образец		1	2	3	4	
Катодные процессы	Диффузионный контроль	$D_H \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	–	3.24 ± 1.96	4.33 ± 0.69	3.83 ± 0.11
		$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	5.26 ± 1.95	4.06 ± 0.05	2.48 ± 0.53
	Фазограничный контроль	$\bar{k} \cdot 10^4, \text{см}/\text{с}$	3.16 ± 0.05	4.66 ± 1.51	5.12 ± 0.78	6.74 ± 1.41
		$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	1.93 ± 0.94	1.48 ± 0.48	1.02 ± 0.25
	$K_D \cdot 10^9, \text{моль}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	6.24 ± 0.05	8.90 ± 0.54	6.68 ± 0.63	4.86 ± 1.02	
Анодные процессы	$D_H \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	–	1.02 ± 0.01	1.70 ± 0.20	1.34 ± 0.07	
	$\Delta c_H \cdot 10^5, \text{моль}/\text{см}^3$	–	0.44 ± 0.20	0.32 ± 0.21	1.69 ± 1.13	
	$K_D \cdot 10^9, \text{моль}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	0.39 ± 0.11	0.44 ± 0.08	0.42 ± 0.12	1.70 ± 0.21	

Величина эффективной константы скорости экстракции атомарного водорода \bar{k} наоборот увеличивается. Т. к. константа скорости характеризует фазограничный переход H и поверхностные процессы, в частности экстракцию атомарного водорода из сплава, следовательно, именно она должна быть чувствительна к чистоте поверхности. Значит, чем выше \bar{k} , тем чище должна быть поверхность, следовательно, при переходе от образца 1 к образцу 4 поверхность очищается. Полученные данные объясняют увеличение пика ионизации на вольтамперограммах и наличие максимальных токов ионизации хроноамперограмм при переходе от образца 1 к образцу 4. Константа водородопроницаемости K_D изменяется таким же образом, что и изменение концентрации атомарного водорода в сплаве. Однако для образца 1 водородопроницаемость ниже, чем для образцов 2 и 3, но выше, чем для образца 4.

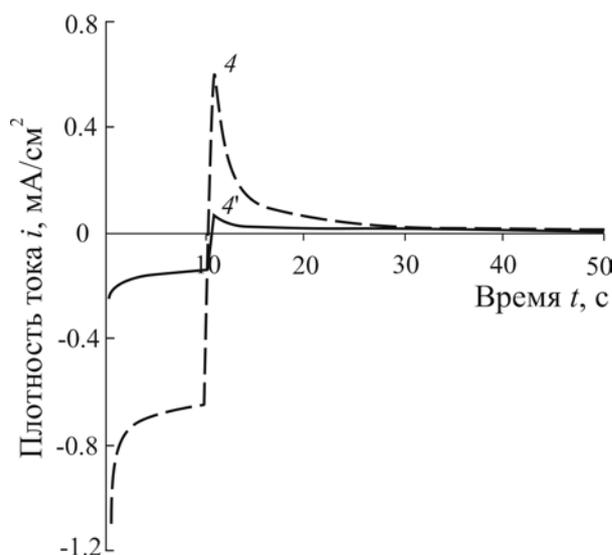
В значении K_D , согласно (1) большой вклад вносит именно концентрация атомарного водорода, а не коэффициент его диффузии. Из сравнения результатов, полученных по катодным и анодным спадам тока, следует, что значения коэффициента диффузии D_H , найденные по анодным спадам, почти вдвое меньше, чем по катодным. Последнее может быть связано с тем, что часть атомарного водорода захватывается в ловушечных дефектах сплава, а потому за время эксперимента (500 с) не удается полностью извлечь весь внедренный атомарный водород.

2.4. Роль предварительной электрохимической подготовки поверхности

Подавление анодного пика ЭО при переходе от первого к четвертому циклу вольтамперо-

грамм (рис. 1) происходит в результате многократного циклирования потенциала электрода. В связи с этим интересно посмотреть роль электрохимической подготовки поверхности в общей процедуре очистки. Для данного исследования выбран образец, демонстрирующий самую высокую скорость ионизации атомарного водорода, т. е. образец 4. Для данного образца получены хроноамперограммы без проведения предварительного 4-х кратного циклирования потенциала и после циклирования (рис. 4). Далее образец 4, не подвергнутый предварительному циклированию, обозначен как 4'.

При сравнении i, t -кривых, полученных на образце 4', с кривыми, полученными на образ-


Рис. 4. Хроноамперограммы для образца 4 сплава 48Cu52Pd, полученные в растворе 0.1M H₂SO₄ без (4') и после проведения предварительного четырехкратного циклирования потенциала (4)

це 4, видно, что скорость внедрения ниже примерно в 5 раз, а скорость ионизации – ниже почти в 10 раз. Для данных образцов ограничили расчетами параметров водородопроницаемости только по катодным спадам тока, т. к. они более информативны.

Сопоставляя параметры, рассчитанные для образцов 4' и 4, можно отметить, что коэффициент диффузии атомарного водорода для обоих образцов совпадает в пределах ошибки (табл. 3). Однако константа скорости экстракции уменьшилась почти в 2 раза, что говорит о том, что фазограничный переход для сплава без предварительной электрохимической подготовки затруднен. Концентрация атомарного водорода в сплаве как на стадии фазограничного обмена, так и на диффузионной стадии уменьшалась. В то же время концентрация Н на стадии фазограничного обмена снижается в большей степени для образца, где не проводилось предварительное циклирование потенциала. Данный факт, на наш взгляд, можно связать с затруднениями процесса проникновения атомарного водорода через границу раздела металл/раствор. Для образца 4' характерны заниженные значения параметров водородопроницаемости, за исключением коэффициента диффузии.

Выводы

1. Методами вольтамперометрии и хроноамперометрии установлено, что для фольги из холоднокатаного сплава 48Cu52Pd обработка поверхности импульсами фотонов приводит к росту скорости ионизации атомарного водорода в 15–25 раз в зависимости от образца. При этом происходит не только очистка поверхности образца, но и увеличение шероховатости его поверхности (в 3–5 раз), скорее всего за счет обратного осаждения сплава в ходе фотонной обработки.

2. Коэффициент диффузии атомарного водорода для образцов с толщиной $l = 10$ мкм составляет около $4 \cdot 10^{-8}$ см²/с и не зависит от способа предварительной обработки поверхности ульт-

развуком и импульсами фотонов. В то же время константа скорости экстракции атомарного водорода, характеризующая скорость собственно фазограничного перехода, слегка возрастает при переходе от образца 1 к образцу 4 от $3.16 \cdot 10^{-4}$ до $6.74 \cdot 10^{-4}$ см/с соответственно. Данный факт говорит о том, что облегчаются процессы как внедрения, так и ионизации вследствие освобождения активных центров поверхности.

3. Электрохимическая очистка поверхности, осуществляемая путем проведения четырехкратного циклирования потенциала в широком интервале значений, способствует росту константы скорости экстракции от $3.29 \cdot 10^{-4}$ до $6.74 \cdot 10^{-4}$ см/с.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Бабак В. Н., Диденко Л. П., Курт Ю. П., Семенова Л. А. Исследования работы мембранного модуля на основе палладиевой фольги при высоких температурах. *Теоретические основы химической технологии*. 2018;52(2): 157–170. <https://doi.org/10.7868/S0040357118020045>
2. Han Z., Xu R., Ningbo N., Xue W. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd-Cu and Pd-Ni membranes for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46: 23715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.145>
3. Liu J., Bellini S., Niek C. A. de Nooijer, ... Caravella A. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin Pd-Ru supported membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(12): 7455–7467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.212>
4. Bosko M. L., Fontana A. D., Tarditi A., Cornaglia L. Advances in hydrogen selective membranes based

Таблица 3. Параметры водородопроницаемости, полученные для образцов 4 и 4'

Образец	Катодные процессы				$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² ·с ^{1/2}
	Диффузионный контроль		Фазограничный контроль		
	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³	
4	3.83±0.11	2.48±0.53	6.74±1.41	1.02±0.25	4.86±1.02
4'	3.79±0.18	1.41±0.65	3.29±1.23	0.55±0.01	2.74±0.84

- on palladium ternary alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(29): 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
5. Endo N., Furukawa Y., Goshome K., Yaegashi S., Mashiko K., Tetsuhiko M. Characterization of mechanical strength and hydrogen permeability of a PdCu alloy film prepared by one-step electroplating for hydrogen separation and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(16): 8290–8297. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.089>
6. Nooijer N., Sanchez J., Melendez J. Influence of H₂S on the hydrogen flux of thin-film PdAgAu membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45 (12): 7303–7312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.194>
7. Lee Y-H., Jang Y., Han D. Palladium-copper membrane prepared by electroless plating for hydrogen separation at low temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(6): 106509. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106509>
8. Yuna S., Oyama S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011;375(1-2): 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
9. Decaux C., Ngameni R., Solas D. Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(10): 4883–4892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.100>
10. Zhao P., Goldbach A., Xu H. Low-temperature stability of body-centered cubic PdCu membranes. *Journal of Membrane Science*. 2017;542: 60–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.049>
11. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К., Куцев С. Б., Канькин С. В., Максименко А. А., Донцов А. И., Глазунова Ю. И. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd-Cu, Pd-Ru и Pd-In-Ru, полученной магнетронным распылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(4): 422–427. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18485336>
12. *Водород в металлах* / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир; 1981. Т.2. 430 с.
13. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu-Pd и Ag-Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
14. Francia E. D., Lahoz R., Neff D., Caro T. D., Angelini E., Grassini S. Laser-cleaning effects induced on different types of bronze archaeological corrosion products: chemical-physical surface characterization. *Applied Surface Science*. 2022;573: 150884 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150884>
15. Liu Y., Liu W. J., Zhang D. Experimental investigations into cleaning mechanism of ship shell plant surface involved in dry laser cleaning by controlling laser power. *Applied Physics A*. 2020;126: 866. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04050-y>
16. Mao H., Fan W., Cao H., Chen X., Qiu M., Verweij H., Fan Y. Self-cleaning performance of in-situ ultrasound generated by quartz-based piezoelectric membrane. *Separation and Purification Technology*. 2022;282(B): 120031. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120031>
17. Chong W. Y., Secker T. J., Dolder P. N., The possibilities of using ultrasonically activated streams to reduce the risk of foodborne infection from salad. *Ultrasound in Medicine and Biology*. 2021;47(6): 1616–1630. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasmed-bio.2021.01.026>
18. Zhang H., He F., Che Y., Song Y., Zhou M., Ding D. Effect of annealing treatment on response characteristics of Pd-Ni alloy based hydrogen sensor. *Surfaces and Interfaces*. 2023;36: 102597 <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102597>
19. Yin Z., Yang Z., Du M., ... Li S. Effect of annealing process on the hydrogen permeation through Pd-Ru membrane. *Journal of Membrane Science*. 2022;654: 120572 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120572>
20. Yang H., Tang Y., Zou S. Electrochemical removal of surfactants from Pt nanocubes. *Electrochemistry Communications*. 2014;38: 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.11.019>
21. Pu H., Dai H., Zhang T. Metal nanoparticles with clean surface: The importance and progress. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022;32: 100927. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100927>
22. Uluc A. V., Moa J. M. C., Terryn H., Bottger A. J. Hydrogen sorption and desorption related properties of Pd-alloys determined by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;734(15): 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.021>
23. Морозова Н. Б., Введенский А. В. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке I. Анализ токового транзиента. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 451–458. <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/91/194>
24. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатанные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>

Информация об авторах

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>
mnb@chem.vsu.ru

Сидякина Лидия Евгеньевна, магистрант 2-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6002-1434>
sidykina_lidia98@mail.ru

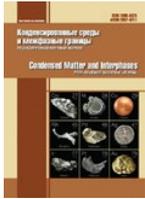
Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наностем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>
dontalex@mail.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>
alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9:537.322

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>**Состав и термоэлектрические свойства структур на основе силицида железа, выращенных методом импульсного лазерного осаждения****Д. Е. Николичев[✉], Р. Н. Крюков, А. В. Нежданов, А. В. Здоровейщев, Ю. М. Кузнецов, В. П. Лесников, Д. А. Здоровейщев, М. В. Дорохин, П. Б. Демина, А. А. Скрылев***ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород 603950, Российская Федерация***Аннотация**

Соединения кремния обладают широким спектром электрофизических свойств. В частности, крайне привлекательной выглядит возможность создания термоэлектрических преобразователей на их основе. Применение большинства силицидов в качестве термоэлектриков на сегодняшний день ограничено низким КПД. Разработка подходов, заключающихся в создании низкоразмерных структур с использованием неравновесных методов формирования, является одним из приоритетных направлений совершенствования свойств термоэлектрических генераторов. Определение влияния условий технологического процесса на структуру, физико-химические состояния и термоэлектрические свойства металл-силицидных структур является ключевой задачей, решение которой позволит создать на их основе высокоэффективные термоэлектрические генераторы.

В работе исследовались тонкопленочные структуры с толщиной слоя ~ 50 нм, сформированные при различной температуре роста методом импульсного лазерного осаждения на двух типах подложек: из сапфира и арсенида галлия, покрытого нанослоем Al_2O_3 . На сформированных образцах выполнены химический анализ и исследование фазового состава. Химический анализ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с профилированием химического состава по глубине. Фазовый состав изучался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Дополнительно проводился элементный анализ пленок методом рентгеноспектрального микроанализа на основе растрового электронного микроскопа. Для определения термоэлектрических свойств получаемых тонкопленочных структур регистрировались температурные зависимости коэффициента Зеебека и коэффициента электропроводности.

Проведен анализ зависимости термоэлектрических характеристик плёнок силицида железа от фазового состава. В частности, измерения термоэлектрических свойств тонкопленочных структур $FeSi_x$ показали проявление сильного термоэлектрического эффекта в слоях с максимальным количеством химических связей между железом и кремнием. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены параметры ростового процесса, при которых достигается наиболее эффективное образование химических связей железо-кремний. На спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены сдвиги линий от бета-фазы дисилицида железа, и были предложены причины их появления.

Ключевые слова: силицид железа, термоэлектрик, импульсное лазерное осаждение, состав, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Источник финансирования: Работа была выполнена в рамках реализации проекта Н-487-99 по программе стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Николичев Д. Е., Крюков Р. Н., Нежданов А. В., Здоровейщев А. В., Кузнецов Ю. М., Лесников В. П., Здоровейщев Д. А., Дорохин М. В., Демина П. Б., Скрылев А. А. Состав и термоэлектрические свойства структур на основе силицида железа, выращенных методом импульсного лазерного осаждения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 383–391. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

✉ Николичев Дмитрий Евгеньевич, e-mail: nicolitchev@phys.unn.ru

© Николичев Д. Е., Крюков Р. Н., Нежданов А. В., Здоровейщев А. В., Кузнецов Ю. М., Лесников В. П., Здоровейщев Д. А., Дорохин М. В., Демина П. Б., Скрылев А. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Nikolichev D. E., Kriukov R. N., Nezhdanov A. V., Zdoroveyshchev A. V., Kuznetsov Yu. M., Lesnikov V. P., Zdoroveyshchev D. A., Dorokhin M. V., Demina P. B., Skrylev A. A. Composition and thermoelectric properties of structures based on iron silicide grown by pulse laser deposition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 383–391. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

1. Введение

Высокий потенциал практического применения термоэлектрических материалов вызывает значительный интерес научных групп. Материалы на основе теллуридов и селенидов свинца и висмута на сегодняшний день являются одними из рекордсменов по эффективности термоэлектрического преобразования [1–2]. Вместе с тем идет активный поиск и разработка термоэлектрогенераторов на основе силицидов переходных *d*-металлов (Mn, Fe, Co и др.) [3]. Интерес к термоэлектрикам на основе силицидов вызван, в первую очередь, наличием отлаженных техпроцессов создания кремниевых систем. Многообразие фаз в силицидах металлов позволяет варьировать их электронные и фотонные свойства в широком диапазоне [4–6]. В той же степени это относится и термоэлектрическим свойствам.

Безразмерное значение термоэлектрической добротности $ZT = (\alpha^2 \sigma T) / \chi$ определяет эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую при средней абсолютной температуре T . Ввиду высокой сложности экспериментального определения теплопроводности в пленках часто пользуются другой характеристикой, определяющей эффективность термоэлектрогенератора, – фактором мощности $W = \alpha^2 \sigma$ [мкВт/К²·м]. Основной проблемой повышения эффективности термоэлектрических параметров материала является то, что термоэлектрическая добротность ZT пропорциональна электропроводности σ и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности χ материала. При этом коэффициенты σ и χ материала не могут изменяться независимо. Повышение электропроводности одновременно уменьшает коэффициент термоЭДС α и приводит к повышению коэффициента теплопроводности материала.

Для уменьшения коэффициента теплопроводности обычно применяется подавление фононного вклада, используя инженерию дефектов: 1) введение высокой концентрации примеси замещения с созданием большого количества дефектов за счет внедренных атомов [7]; 2) формирование нанокристаллической структуры с понижением теплопроводности за счет присутствия высокой концентрации границ зерен, на которых эффективно рассеиваются фононные колебания [8]; 3) формирование тонких

пленок или многослойных структур. В последних двух случаях толщина кристаллита или пленки становится дополнительной степенью свободы при управлении значением ZT .

В настоящей работе рассматриваются тонкие пленки силицидов железа с разным содержанием Fe, выращенные при различной температуре. В качестве метода формирования пленок использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в вакууме, зарекомендовавший себя как доступный, универсальный и производительный метод создания тонкопленочных материалов [9]. Изучение силицидов железа представляется перспективным в силу существенного различия свойств их фаз. Интерес к соединению β -FeSi₂, помимо ее прямозонности и малой ширины запрещенной зоны [10], возникает при использовании этого материала в качестве термоэлектрического преобразователя энергии для диапазона температур вблизи и ниже комнатной [11]. На данный момент максимальное ZT для материалов на основе силицидов железа составляет 0.4 и 0.2 для полупроводника *n*- и *p*-типа соответственно [12]. Известно также, что наличие нанокластеров этой фазы, сформированных в эпитаксиальных слоях, приводит к снижению коэффициента теплопроводности [13]. Комплекс фаз силицидов железа (Fe₃Si, FeSi, FeSi₂) в перспективе может обладать лучшими термоэлектрическими свойствами, нежели данные фазы по отдельности, позволяя управлять электрофизическими свойствами формируемых структур. То есть тонкопленочные системы, в которых сбалансировано содержание силицидов железа, потенциально могут выступать в качестве эффективного термоэлектрического преобразователя. Таким образом, актуальной задачей является определение состава тонкопленочных систем на основе FeSi_{*x*} во взаимосвязи с их термоэлектрическими свойствами.

2. Экспериментальная часть

Структуры формировались методом импульсного лазерного осаждения в вакуумной камере с давлением остаточных газов $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Распыление составной мишени из секторов Si и Fe производилось импульсным YAG:Nd-лазером LQ-529A, работающим на второй гармонике с $\lambda = 0.532$ мкм. Мощность лазерного излуче-

ния составляла ~ 200 мДж, а длительность импульса – 10 нс с частотой 10 Гц. Размер секторов кремния и железа определял общее содержание каждого из элементов в получаемой пленке. На первых этапах создавались пленки с высоким содержанием Fe, когда углы железного сектора составляли $\angle \text{Fe} = 240^\circ$ и $\angle \text{Fe} = 120^\circ$. Затем угол был уменьшен до $\angle \text{Fe} = 90^\circ$. Распыление производилось при температурах подложки 200, 400, 500 и 550 °C в течение 40 минут. Скорость осаждения материала составляла 1–2 нм/мин, средняя толщина пленок составляла ~ 60 нм. Осаждение производилось на два типа подложек: сапфировую (R-срез) и подложку из GaAs (100) с 20-нанометровым слоем Al_2O_3 , нанесенным методом электронного испарения в вакууме. Выбор подложек обусловлен двумя факторами. Во-первых, сапфировая подложка не допускает диффузии материала, в первую очередь, d-металла [14]. Покрытие подложки из арсенида галлия слоем Al_2O_3 также эффективно останавливает этот процесс [15]. Во-вторых, информация о фазах, входящих в состав, регистрировалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), но использование доступной кремниевой подложки осложняет использование КРС из-за наличия высокоинтенсивного сигнала кремния от подложки. В итоге пленки на сапфировой подложке были реперными, а на подложке арсенида галлия со слоем Al_2O_3 использовались для оценки возможности формирования слоев на полупроводнике.

Химический анализ структур FeSi_x /сапфир и $\text{FeSi}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектрометр входит в сверхвысоковакуумный измерительный комплекс Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов использовалось $\text{Mg } K_\alpha$ -излучение, и записывались фотоэлектронные линии Fe 2p, Si 2s, Si 2p, O 1s, C 1s. Диаметр области анализа составлял 3 мм. Профилирование состава по глубине проводилось распылением слоев ионами Ar^+ с энергией 1 кэВ с углом относительно поверхности образца 45° . Численные значения концентраций рассчитывались в соответствии с ранее разработанной методикой [16]. Регистрация химического сдвига по значению энергии связи железа с кремнием является серьезным препятствием в методе РФЭС, поэтому определение наличия соединений силицидов железа производилось с использованием подходов, приведенных в [17–18]. Для

определения наличия фазы, относящейся к силицидам железа, использовались пики потерь энергии фотоэлектронов на плазмонных колебаниях, которые проявляются для силицидов слева от основного дублета Fe 2p на энергии ~ 730 эВ и отсутствуют на фотоэлектронном спектре металлического железа. Соотношение интенсивностей линий плазмонных потерь и основного дублета Fe 2p составляет примерно 1:2. Эта особенность позволила провести оценку концентрации железа, находящегося в химической связи с кремнием.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывались на комплексе Рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra (NT-MDT, г. Зеленоград) с применением лазеров с длиной волны 473 нм. Излучение фокусировалось 100× объективом с числовой апертурой $\text{NA} = 0.9$. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd, Литва), варьировалась в диапазоне от 1 мВ до 1 мкВ. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света проводилась в схеме на отражение при комнатной температуре. Спектроскопия КРС осуществлялась в диапазоне 50–900 cm^{-1} с разрешением 0.7 cm^{-1} .

Получение электронно-микроскопических изображений, элементный анализ и картирование элементов проводилось на РЭМ JSM IT-300LV (JEOL, Япония) с приставкой для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии X-MaxN 20 (Oxford Instruments, Великобритания). Измерения проводились в условиях высокого вакуума с энергией электронного зонда 20 кэВ. Дополнительно к РЭМ топография поверхности пленок FeSi_x изучалась с помощью атомно-силового микроскопа SolverPro (НТ-МДТ, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека α и удельной проводимости σ измерялись в криостате замкнутого цикла Janis CCS-300S/202 с диапазоном температур 10–400 К. Образец одной гранью прижимался к резистору-нагревателю, другой – к массивному теплоотводу, соединенному с охлаждаемым стержнем криостата. Для разогрева резистора использовался источник-измеритель тока Keithley 6221 с точностью измерения/поддержания тока ~ 2 нА. Стабилизация температурного градиента проводилась температурным контроллером LakeShore 335 с обратной связью. Градиент по температуре составлял 10 К с точностью 0.1 К. Измерение сигнала термоЭДС проводилось с помощью измерителя Keithley 2000 [19].

3. Результаты и обсуждение

Поведение профилей распределения химических элементов по глубине (рис. 1) демонстрирует, что при больших концентрациях Fe происходит пространственное разделение Si и Fe. Так на рис. 1а видно, что вблизи гетерограницы соотношение количества Fe/Si больше единицы, а на поверхности – наоборот. Это обстоятельство можно объяснить неоднородностью потока атомов по времени в процессе лазерного осаждения. При уменьшении доли металла эта неоднородность уменьшается (рис. 1б). Вместе с тем большое количество атомов Fe в слое способствует проникновению атомов кислорода в систему (рис. 1а). При меньшей концентрации Fe наличие кислорода не детектируется. Этот указывает на концентрационную зависимость эффективности диффузии атомов кислорода вглубь образца. Также по поведению профилей Al, O, Si и Fe на гетерогранице слой/подложка можно сделать вывод о том, что слой Al_2O_3 эффективно выполняет функцию диффузионного барьера. В дальнейшем было определено, что распределение фаз одинаково для обеих подложек.

Вместе с этим наличие оксида Fe на гетерогранице плёнка/ Al_2O_3 (рис. 1а) указывает на избыточность атомов O со стороны пленки вблизи Al_2O_3 . Состав самой плёнки $SiFe_x$ преимущественно состоит из силицидов железа, что определяется по профилям распределения химической связи Fe-Si. При этом регистрируется также наличие железа Fe^0 , отвечающему химической связи Fe-Fe, объёмная доля которого зави-

сит от концентрации. Так при концентрации Fe на уровне 55 ат. % на формирование Fe-Si тратится только около 30 ат. %, что составляет около 54 % от общего количества атомов металла. В свою очередь, понижение концентрации Fe до 40 ат. % приводит к тому, что уже около 90 % атомов железа формируют химическую связь с атомами Si.

Неравновесность процесса импульсного лазерного осаждения приводит к флуктуации профилей распределения химических связей Fe-Fe и Fe-Si. Кроме того, примененная технология формирования пленок характеризуется наличием дефектов на поверхности [20]. Каплевидные образования образуются вследствие наличия в потоке крупных частиц вещества, вылетающих из мишени. Методом рентгеноспектрального анализа, выполненного на базе РЭМ (рис. 2а), определено, что капли на поверхности состоят как из железа, так и из кремния (рис. 2б, в). Средний размер объектов, состоящих из Si, значительно превышает диаметр объектов, состоящих из атомов Fe (рис. 2б, в), что вызвано различными термодинамическими условиями лазерного испарения комбинированной Si/Fe мишени.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение фазового состава тонкопленочных структур силицидов железа, созданных методом ИЛО с углом железного сектора навески $\angle Fe = 90^\circ$, так как именно они продемонстрировали практически полное соединение железа с кремнием, с одной стороны, и все еще высокую концентрацию дополнительных фаз, обес-

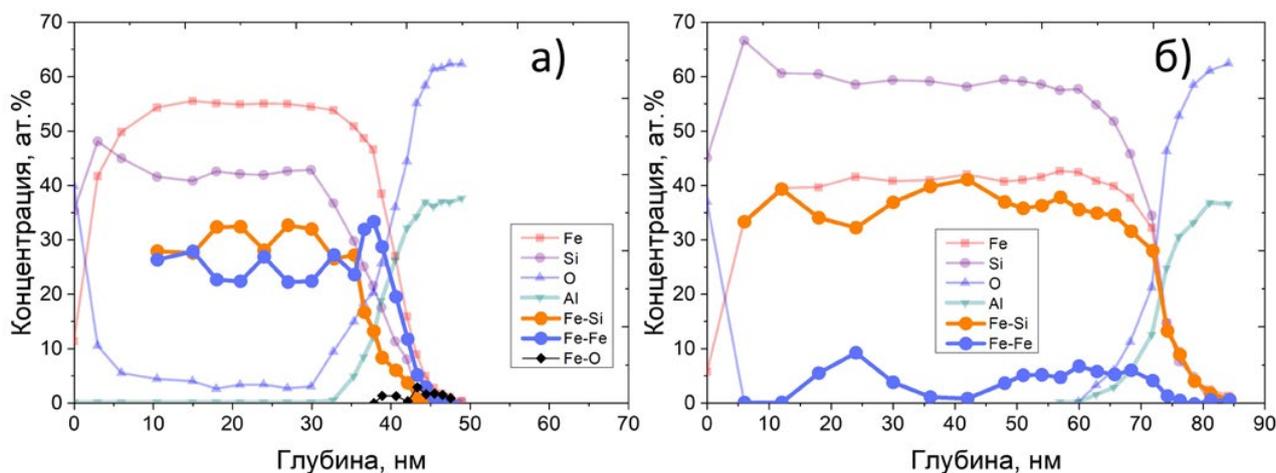


Рис. 1. Профиль распределения концентрации химических элементов и химических связей по глубине в пленке $SiFe_x$, выращенной на подложке $Al_2O_3/GaAs$, пересыщенной железом с углом железного сектора навески $\angle Fe = 240^\circ$ (а) и с уменьшенным содержанием железа с углом железного сектора навески $\angle Fe = 90^\circ$ (б)

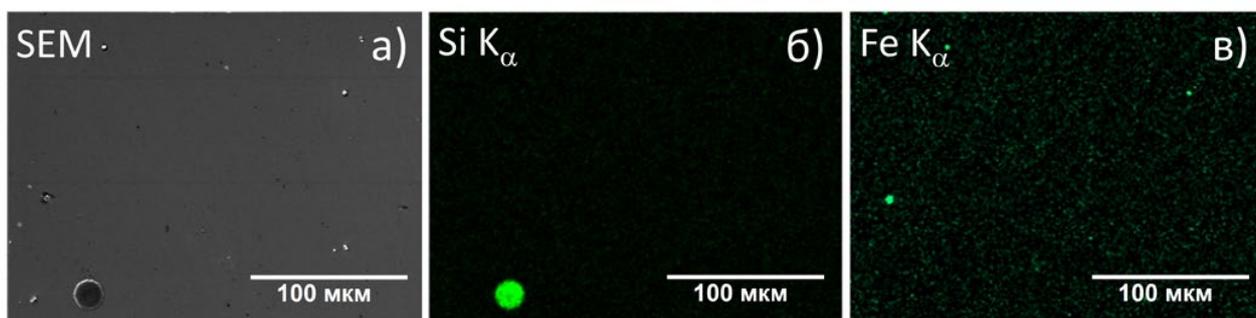


Рис. 2. Топография и элементный состав поверхности пленки FeSi_x , выращенной при температуре подложки $500\text{ }^\circ\text{C}$: а) РЭМ-изображение поверхности, б) карта распределения Si в линии излучения $\text{Si K}_{\alpha 1}$ и в) карта распределения Fe в линии излучения $\text{Fe K}_{\alpha 1}$

печивающих в перспективе снижение фоновой части коэффициента теплопроводности – с другой. Методом КРС были записаны спектры плёнок FeSi_x , полученных при различных температурах подложки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ (рис. 3). На всех представленных спектрах КРС можно выделить пики, относящиеся к подложке GaAs: один из них находится на 268 cm^{-1} и соответствует поперечной оптической компоненте (ТО-мода), второй на 291 cm^{-1} принадлежит продольной оптической компоненте (ЛО-мода) [21]. Их присутствие связано с малой толщиной плёнки и стоп-слоя, вследствие чего сигнал детектируется от подложки арсенида галлия.

В зависимости от температуры подложки в процессе формирования плёнок FeSi_x наблюдаются существенные изменения в спектрах КРС. При температуре подложки $200\text{ }^\circ\text{C}$ основной вклад в спектр вносит широкий континуум, относящийся к аморфному кремнию, в котором можно выделить широкие линии в области 180 cm^{-1} , относящиеся к поперечной акустической моде (ТА), и 480 cm^{-1} – к поперечной оптической моде (ТО) [22]. Остальные моды от аморфного кремния выражены слабо, в частности, на 300 cm^{-1} регистрируется продольная акустическая LA-мода, при 410 cm^{-1} – продольная оптическая LO-мода [22]. Также на спектре наблюдается слабо выраженное плечо на 160 cm^{-1} , относящееся к колебаниям связей Fe-Fe [23].

Увеличение температуры подложки до $400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению четко выраженных линий на частотах: 193 cm^{-1} с лежащим рядом плечом на $\sim 180\text{ cm}^{-1}$, $\sim 246\text{ cm}^{-1}$ и слабо выраженные широкие линии в областях 340 cm^{-1} и 385 cm^{-1} . Также наблюдается широкий максимум $\sim 480\text{ cm}^{-1}$, относящийся к поперечной оптической моде (ТО) в аморфном кремнии. Наличие линий, относящихся к колебаниям связей Fe-Fe на 193 cm^{-1} и

246 cm^{-1} в спектре КРС, говорит о формировании в плёнке кристаллической фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ [23]. Линии в областях 340 и 385 cm^{-1} могут присутствовать, с одной стороны, вследствие структурного несовершенства пленки, по аналогии с наблюдаемыми пиками в нестехиометрическом NiSi_2 [24], с другой стороны, из-за рассеяния второго порядка [25].

Дальнейшее увеличение температуры подложки до $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к сужению и росту интенсивности пиков на 193 и 246 cm^{-1} , а также к появлению пика на $\sim 521\text{ cm}^{-1}$, относящемуся к ТО-моде кристаллического кремния [26].

Стоит обратить внимание на наличие смещения в положении пика на 246 cm^{-1} , относящегося к $\beta\text{-FeSi}_2$, на 2 cm^{-1} , зарегистрированного при сравнении спектров плёнок, получен-

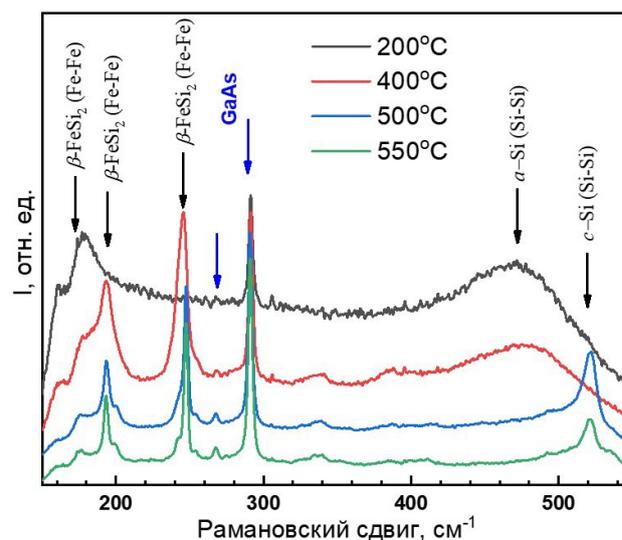


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния, полученные для тонкопленочных структур $\text{FeSi}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$, сформированных при различной температуре подложки в процессе ИЛО

ных при 400 и 500 °С. Одной из причин сдвига может выступать наличие дефектов, примесей, искажений решетки β-фазы дисилицида железа [27]. Другим обстоятельством, приводящим к сдвигу, может являться появление нанокристаллической фазы β-FeSi₂ по аналогии с кристаллическим кремнем [28].

Измерения коэффициентов Зеебека, электропроводности и вычисление фактора мощности проводилось для всех структур, полученных при температурах подложки 200, 400, 500 и 550 °С, при формировании которых в методе ИЛО использовалась мишень с углом навески железа ∠ Fe = 90°. Характерные температурные зависимости этих параметров приведены на рис. 4а–в. Дополнительно были проведены измерения для структур, пересыщенных железом, в области средних температур (~ 300–600 °С). Температурная зависимость фактора мощности

для образцов с углами навески железа на мишени ∠ Fe = 120° и ∠ Fe = 240° и ростовой температурой подложки 200 °С приведена на рис. 4г.

Электропроводность пленок FeSi_x при одинаковом *x* существенно зависит от температуры подложки в процессе роста и падает по мере ее увеличения. Предположительно, это связано с релаксацией решетки кремния, образованием преципитатов железа и силицидов железа [29] в слое, что ведет к увеличению слоевого сопротивления. Наибольшее значение коэффициент Зеебека α для образцов, в которых произошло почти полное соединение железа с кремнием (угол железа в испаряемой мишени ∠ Fe = 90°), регистрируется в области низких температур около 100 К и составляет ~ 150 мкВ/К. При меньших температурах α зарегистрировать не удалось вследствие резкого увеличения электрического сопротивления пленки при температурах ниже 150 К.

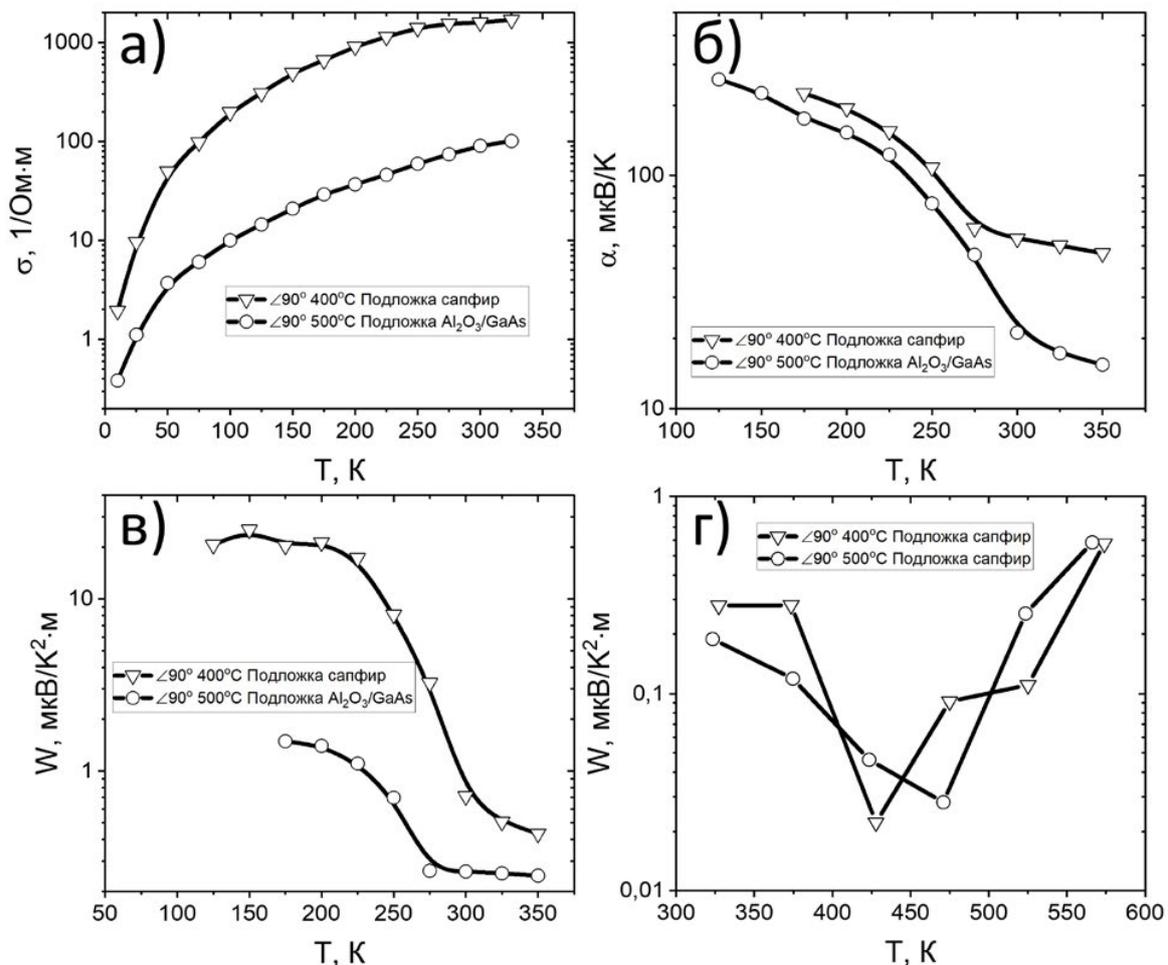


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента электропроводности, коэффициента Зеебека и фактора мощности для образцов с углом железного сектора навески ∠ Fe = 90° (а – в) и температурная зависимость фактора мощности для пленки, пересыщенной железом с углами навески ∠ Fe = 120° и ∠ Fe = 240° (г)

Максимальное рассчитанное значение фактора мощности W (рис. 4а) составляет ~ 20 мкВт/К²·м. Таким образом, достаточно высокое значение α взаимно компенсируется низкой проводимостью термоэлектрических пленок, сформированных при угле железа в испаряемой мишени $\angle \text{Fe} = 90^\circ$.

Несмотря на то, что электропроводность пленок, пересыщенных железом, больше на 4 порядка при температурах 300 – 600 К, фактор мощности достигает значений лишь до десятых мкВт/К²·м (рис. 4г). Это происходит по причине низкой эффективности термоэлектрического преобразования в них, когда максимальное значение коэффициента Зеебека не превышает 10 мкВ/К. Наличие минимума на температурной зависимости фактора мощности обусловлено переходом к собственной проводимости, при этом величина коэффициента Зеебека минимальна. Таким образом, простое возрастание электропроводности за счет увеличения содержания железа не снимает проблему повышения фактора мощности, а решение этой задачи может быть сведено к оптимизации содержания металл-силицидных соединений, когда коэффициент Зеебека прямо пропорционален их количеству.

4. Заключение

Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволило найти параметры формирования пленок FeSi_x методом импульсного лазерного осаждения, при которых практически все атомы железа химически связаны с атомами кремния, при этом концентрация Fe остается на высоком уровне, составляющем 40 ат. %. Профилирование состава тонкопленочных структур по глубине методом РФЭС позволило определить, что дополнительный стоп-слой Al_2O_3 , сформированный на полупроводниковой подложке методом электронного испарения в высоком вакууме, эффективно предотвращает проникновение диффузионно-активного металла из пленки в подложку. Это является важным технологическим аспектом при формировании структур в неравновесных условиях метода импульсного лазерного осаждения, и позволяет использовать широкий ряд подложек для создания пленочных и многослойных структур с высоким качеством гетерограниц. Термоэлектрические измерения показали, что существует возможность получить высокий термоэлектрический эффект для пленок, где эффек-

тивно формируется фаза силицида железа. Тем не менее, для таких структур необходимо увеличивать фактор мощности термоэлектрического преобразования путем увеличения электрической проводимости. Этому может способствовать выбор температуры роста или параметров постростового отжига структур, не приводящих к образованию нежелательных включений в материале пленки, а также дополнительное легирование пленок другими материалами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Tritt T. M., Subramanian M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS Bulletin*. 2006;31: 188–198. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
2. Белоногов Е. К., Дубов В. А., Костюченко А. В., Куцев С. Б., Санин В. Н., Сериков Д. В., Солдатенко С. А. Модификация поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 методом импульсной фотонной обработки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 479–488. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/226>
3. Rowe D. M. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. New York: CRC Press; 2006. 1008 p. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
4. Chen L. J. *Silicide Technology for Integrated Circuits*. London: The Institution of Engineering and Technology; 2004. 279 p. <https://doi.org/10.1049/PBEP005E>
5. Wan Q., Wang T. H., Lin C. L. Synthesis and optical properties of semiconducting beta- FeSi_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters*. 2003;82: 3224–3226. <https://doi.org/10.1063/1.1574845>
6. Odkhuu D., Yun W. S., Hong S. C. Magnetocrystalline anisotropy energy and spin polarization of Fe_3Si in bulk and on Si(001) and Si(111) substrates. *Thin Solid Films*. 2011;519: 8218–8222. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.093>
7. Feng X., Fan Y., Nomura N., Kikuchi K., Wang L., Jiang W., Kawasaki A. Graphene promoted oxygen vacancies in perovskite for enhanced thermoelectric properties. *Carbon*. 2017;112: 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.012>

8. Satyala N., Rad A. T., Zamanipour Z., Norouzzadeh P., Krasinski J. S., Tayebi L., Vashae D. Reduction of thermal conductivity of bulk nanostructured bismuth telluride composites embedded with silicon nano-inclusions. *Journal of Applied Physics*. 2014;115(4): 044304. <https://doi.org/10.1063/1.4861727>
9. Zvonkov B. N., Vikhrova O. V., Danilov Yu. A., ... Sapozhnikov M. V. Using laser sputtering to obtain semiconductor nanoheterostructures. *Journal Optical Technology*. 2008;75(6): 389–393. <https://doi.org/10.1364/jot.75.000389>
10. Liu Z., Osamura M., Ootsuka T., ... Tanoue H. Effect of a Fe₃Si buffer layer for the growth of semiconducting β-FeSi₂ thin film on stainless steel substrate. *Journal of Crystal Growth*. 2007;307(1): 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.007>
11. Behr G., Werner J., Weise G., Heinrich A., Burkov A., Gladun C. Preparation and properties of high-purity β-FeSi₂ single crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1997;160(2): 549–556. [https://doi.org/10.1002/1521-396x\(199704\)160:2<549::aid-pssa549>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-396x(199704)160:2<549::aid-pssa549>3.0.co;2-8)
12. Lange H. Electronic properties of semiconducting silicides. *Physica Status Solidi B*. 1997;201(1): 3–65. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199705\)201:1<3::aid-pssb3>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199705)201:1<3::aid-pssb3>3.0.co;2-w)
13. Chen Z.-G., Han G., Yang L., Cheng L., Zou J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012;22(6): 535–549. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>
14. Ohnuma I., Abe S., Shimenouchi S., Omori T., Kainuma R., Ishida K. Experimental and thermodynamic studies of the Fe–Si binary system. *ISIJ International*. 2012;52(4): 540–548. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.540>
15. Бобров А. И., Данилов Ю. А., Дорохин М. В., ... Сайед С. Применение кобальта в спиновых светоизлучающих диодах Шоттки с квантовыми ямами InGaAs/GaAs. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015(7): 57–60. <https://doi.org/10.7868/s0207352815070057>
16. Boryakov A. V., Surodin S. I., Kryukov R. N., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. Spectral fit refinement in XPS analysis technique and its practical applications. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2018;229: 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.11.004>
17. Ohtsu N., Oku M., Nomura A., Sugawara T., Shishido T., Wagatsuma K. X-ray photoelectron spectroscopic studies on initial oxidation of iron and manganese mono-silicides. *Applied Surface Science*. 2008;254: 3288–3294. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.11.005>
18. Sidashov A. V., Kozakov A. T., Kolesnikov V. I., Manturov D. S., Yaresko S. I. Surface modification features of tool steels by laser radiation. *Journal of Friction and Wear*. 2020;41(6): 549–553. <https://doi.org/10.3103/S1068366620060185>
19. Dorokhin M. V., Demina P. B., Erofeeva I. V., ... Trushin V. N. Nanostructured SiGe:Sb solid solutions with improved thermoelectric figure of merit. *Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(6): 680–684. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-680-684>
20. Demidov E. S., Zubkov S. Yu., Lesnikov V. P., Maksimov G. A., Nikolichev D. E., Podol'skii V. V. X-Ray photoelectron and auger spectroscopy analysis of Ge:Mn-based magnetic semiconductor layers. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008;2(4): 541–545. <https://doi.org/10.1134/S1027451008040083>
21. Volodin V. A., Sinyukov M. P. Anisotropy of long-wavelength optical phonons in GaAs/AlAs superlattices. *JETP Letters*. 2014;99: 396–399. <https://doi.org/10.1134/S0021364014070121>
22. Volodin V. A., Koshelev D. I. Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2013;44: 1760–1764. <https://doi.org/10.1002/jrs.4408>
23. Terai Y., Yamaguchi H., Tsukamoto H., Murakoso N., Hoshida H. Polarized Raman spectra of β-FeSi₂ epitaxial film grown by molecular beam epitaxy. *AIP Advances*. 2018;8: 105028. <https://doi.org/10.1063/1.5042801>
24. Li F., Lustig N., Klosowski P., Lannin J.S. Disorder-induced Raman scattering in NiSi₂. *Physical Review B*. 1990;41(14): 10210–10213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10210>
25. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Pellegrino P., Pivac B. Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of B single crystals. *Physical Review B*. 1997;55(21): 14290–14297. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14290>
26. Spizzirri P., Fang J., Rubanov S., Gauja E., Praver S. Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces. *Materials Forum*. 2008;34: 161–166. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1002.2692>
27. Lefki K., Muret P., Bustarret E., ... Brunel M. Infrared and Raman characterization of beta iron silicide. *Solid State Communications*. 1991;80, 791–795. [https://doi.org/10.1103/10.1016/0038-1098\(91\)90509-T](https://doi.org/10.1103/10.1016/0038-1098(91)90509-T)
28. Doğan I., Van De Sanden M. C. M. Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 2013;114: 134310. <https://doi.org/10.1063/1.4824178>
29. Теруков Е. И., Коньков О. И., Кудоярова В. Х., Гусев О. Б., Давыдо В. Ю., Мосина Г. Н. Образование

преципитатов β -FeSi₂ в монокристаллическом Si. *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(11): 1318–1322. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21323906>

Информация об авторах

Николичев Дмитрий Евгеньевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0270-850X>
nikolitchev@phys.unn.ru

Крюков Руслан Николаевич, к. ф.-м. н., ассистент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6684-5899>
kriukov@yandex.ru

Нежданов Алексей Владимирович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7484-106X>
nezhdanov@phys.unn.ru

Здоровейцев Антон Владимирович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8379-2263>
zdorovei@nifti.unn.ru

Кузнецов Юрий Михайлович, м. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9450-8953>
yurakz94@list.ru

Здоровейцев Даниил Антонович, лаборант лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2877-4628>
daniel.zdorov@nifti.unn.ru

Лесников Валерий Павлович, н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

lesnikov@nifti.unn.ru

Дорохин Михаил Владимирович, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5238-0090>
dorokhin@nifti.unn.ru

Демина Полина Борисовна, м. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3134-2268>
demina@phys.unn.ru

Скрылев Алексей Андреевич, лаборант лаборатории функциональных наноматериалов, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5399-6038>
skrylev.lexa@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022; одобрена после рецензирования 19.12.2022; принята к публикации 26.12.2022; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

Механизмы резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции

С. В. Рябцев¹✉, Н. Ю. Обвинцева², В. В. Чистяков³, А. А. К. Аль-Хабиб¹, А. В. Шапошник⁴,
С. Ю. Турищев¹, Э. П. Домашевская¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»»,
Ленинский пр., д. 4, стр. 1, Москва 119049, Российская Федерация

³ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе» Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена проблеме повышения селективности полупроводниковых сенсоров PdO при детектировании озона.

Методом термического распыления Pd и последующего его окисления получены тонкие пленки PdO. Проведена характеристика полученного материала методами рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии. Исследованы газосенсорные свойства тонких пленок в режиме периодически меняющейся температуры. Использование режима термомодуляции позволило выявить экстремумы резистивного отклика PdO сенсора в озоне, что дает возможность повысить селективность сенсора при детектировании этого газа.

Предложен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий специфическую форму термомодулированного отклика PdO. Исследования резистивного отклика сенсоров PdO в условиях ультрафиолетовой подсветки (УФ) подтвердили предложенный механизм хемосорбции озона.

Ключевые слова: полупроводниковые газовые сенсоры, оксид палладия, озон, режим термомодуляции, особенности резистивного отклика сенсоров, механизм хемосорбции кислорода, хемосорбция кислорода в условиях УФ подсветки

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) – грант № 20-03-00901; Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы - проект № FZGU-2020-0036; Министерства науки и высшего образования России – соглашение № 075-15-2021-1351, в части автоматизации электрофизических измерений.

Для цитирования: Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. Особенности резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

✉ Рябцев Станислав Викторович, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

© Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Ryabtsev S. V., Obvintseva N. Yu., Chistyakov V. V., Al-Habeeb A. A. K., Shaposhnik A. V., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Features of the resistive response to ozone of semiconductor PdO sensors operating in thermomodulation mode. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

1. Введение

Анализ газовых сред является необходимым условием для обеспечения техники безопасности на производствах, для контроля различных технологических процессов, в экологическом мониторинге, научных исследованиях, медицине и т. д. Наиболее подходящими для этих целей, по нашему мнению, могут быть приборы, основанные на полупроводниковых газовых сенсорах (ППГС). Их преимущества по сравнению с другими газоаналитическими приборами заключаются в дешевизне изготовления, энергоэкономичности, большой чувствительности, отсутствии расходных материалов в процессе анализа газов, непрерывности анализа. Принцип их действия состоит в изменении сопротивления оксидного полупроводникового материала в среде того или иного газа за счет хемосорбции. ППГС имеют и некоторые недостатки, одним из которых является низкая селективность при детектировании газовых смесей. Этот недостаток может быть нивелирован несколькими способами. Например, путем создания мультисенсорных систем, состоящих из частично селективных сенсорных элементов. Сигналы от такого массива сенсоров обрабатываются с помощью искусственных нейронных сетей (artificial neural network), методом анализа главных компонент (PCA – principal component analysis) и т. д. Другой известный способ повышения селективности заключается в модулировании рабочей температуры сенсоров [1–4]. Температура сенсора может меняться по синусоидальному закону или иметь другую периодическую форму [5]. Информативность резистивного отклика сенсора в таком режиме работы существенно повышается. Это связано с несколькими причинами. Закон преобразования газоадсорбционного воздействия в резистивный отклик сенсора имеет нелинейный характер [1–4]. В связи с этим температурно-модулированный резистивный отклик может иметь характеристические особенности в виде гармоник, амплитудно-частотные характеристики которых выявляются при Фурье преобразовании сигнала сенсора [1–5]. Кроме того, изменение температуры сенсора приводит к сдвигу адсорбционно-десорбционного равновесия, что, в свою очередь, вызывает образование различ-

ных зарядовых состояний частиц на поверхности сенсора. Например, так изменяются зарядовые состояния хемосорбированного кислорода на поверхности сенсора при нагреве или охлаждении [6]. Этот процесс достаточно специфичен для каждой пары адсорбент-адсорбат и влияет на форму резистивного отклика сенсора. Анализ форм отклика сенсоров в процессе термомодуляции может в какой-то мере решить проблему их селективности.

Целью настоящей работы являлось установление особенностей и механизмов формирования резистивного отклика сенсоров в присутствии озона, которые могут обеспечить его селективное детектирование. В качестве сенсоров в работе использовались полупроводниковые пленки PdO, работающие в режиме термомодуляции.

Актуальность работы определяется с одной стороны широким использованием озона в различных технологических процессах, с другой стороны его чрезвычайной токсичностью (1 класс опасности) и необходимостью надежного контроля концентрации озона на рабочих местах.

2. Эксперимент

В работе были использованы пленки PdO толщиной ~30 нм, которая определялась с помощью эллипсометра ЛЭФ-757. Пленки оксида были получены путем окисления на воздухе при температуре 550 °С слоев металлического Pd, нанесенного на диэлектрические подложки методом термического испарения. Диэлектрические подложки были снабжены платиновыми электродами для измерения сопротивления пленок и платиновым нагревателем, служившим одновременно и датчиком температуры.

По данным рентгенофазового анализа полученные слои имели тетрагональную структуру (рис. 1).

С помощью спектроскопических исследований в диапазоне 300–900 нм (4.1–1.4 эВ) определена ширина запрещенной зоны PdO. Построение спектроскопических данных в координатах Тауца дает величину $E_g \sim 2.3$ эВ (рис. 2).

Полупроводниковый характер проводимости полученных оксидных слоев был также подтвержден газосенсорными экспериментами. При

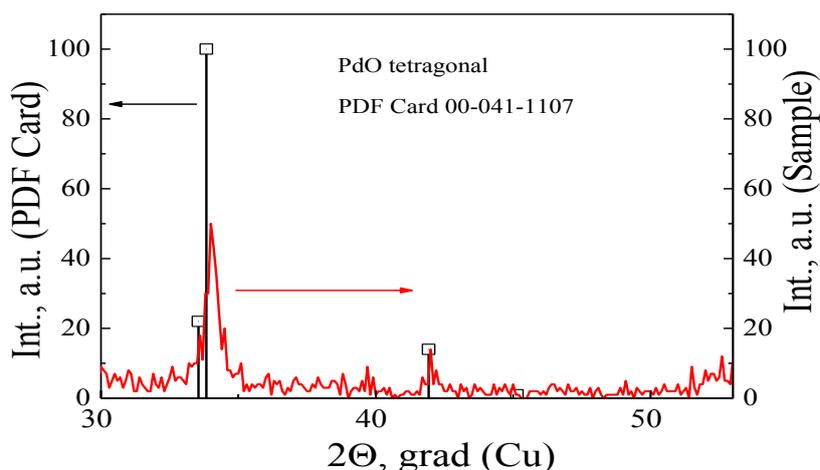


Рис. 1. Дифрактограмма пленки PdO

хемосорбции озона (газа акцептора электронов) сопротивление сенсоров PdO уменьшалось, что соответствует дырочному типу проводимости полупроводника.

В режиме термомодуляции температура сенсора PdO менялась от 50 до 300 °C по синусоидальному закону с периодом 256 секунд. В ходе экспериментов регистрировалось текущее сопротивление сенсоров с частотой 16 измерений в секунду.

Тестирование сенсоров проводилось в чистом воздухе и при концентрации озона в воздухе 250 ppb (1 ppb – 10^{-7} объемных %) с использованием генератора озона ГС-024-25. В состав

генератора озона входил специальный фильтр, который понижал фоновую концентрацию озона, всегда присутствующую в обычном воздухе, до нулевого значения.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты эксперимента, полученные с использованием тонкопленочного сенсора PdO, работающего в режиме термомодуляции 50–300 °C. Здесь мы сравниваем резистивный отклик сенсора в чистом воздухе (черная кривая) и в воздухе с примесью 250 ppb озона (синяя кривая).

После замены в измерительной ячейке воздуха на смесь воздух-озон в течение ~1 часа наблюдаются переходные процессы, которые выражаются в изменении амплитуды сигнала, его формы, сдвиге сигнала по шкале сопротивления. На рис. 3 приведены данные трех периодов длительностью по 256 секунд, которые были получены после установления стационарных значений резистивного отклика в воздухе и в смеси воздух-озон.

Резистивный отклик сенсора в 250 ppb озона расположен ниже аналогичного отклика в чистом воздухе, т. к. озон имеет большее сродство к электрону, чем кислород воздуха. При хемосорбции озона дополнительная часть электронов локализуется на его уровнях. Для *p*-типа полупроводника это приводит к уменьшению его сопротивления (рис. 3.)

Форма сигналов, в первую очередь, определяется зависимостью сопротивления полупроводника от его температуры (для невырожденных полупроводников с увеличением температуры сопротивление падает, т. к. растет концен-

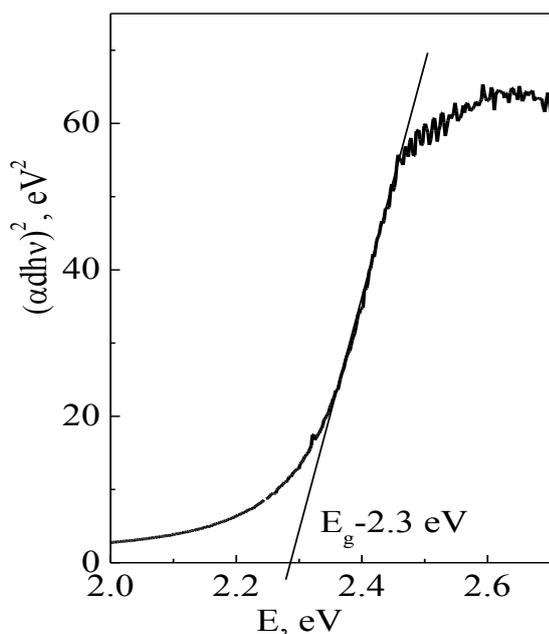


Рис. 2. Оптический спектр в области края поглощения тонкой пленки PdO

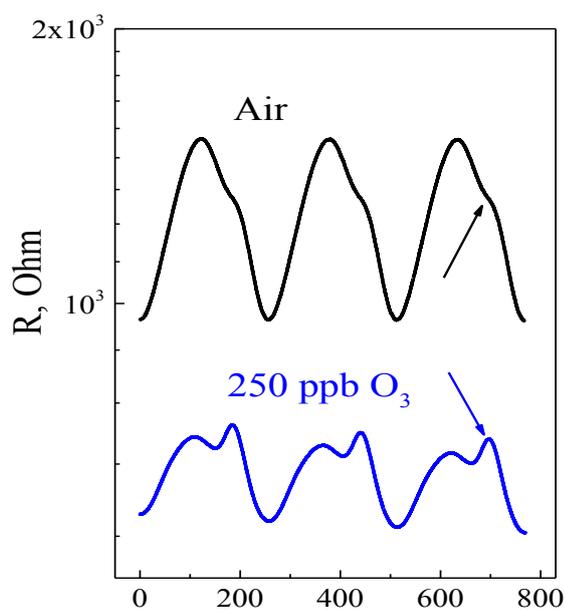


Рис. 3. Резистивный отклик сенсора PdO в режиме термомодуляции в чистом воздухе и в воздухе, содержащем 250 ppb озона

трация носителей заряда). Поэтому в вакууме или инертных газах при синусоидальной термомодуляции должен наблюдаться близкий по форме, но антибатный по значению резистивный отклик сенсора.

В присутствии химически активных газов (кислорода воздуха и озона) термосигнал сенсора изменяется. Это связано с зависимостью адсорбционно-десорбционного равновесия от температуры. Отличия формы сигналов (рис. 3) от чисто «термической синусоиды» связаны именно с этим фактором. Форма сигнала специфична для каждой пары адсорбент-адсорбат, как это было показано в наших предыдущих работах [7, 8]. Резистивный отклик пары PdO-O₃, в ряду других исследованных нами окислов и газов [7, 8], имеет самые большие отличия, что может быть использовано для решения проблемы селективности ППГС при детектировании озона.

Рассмотрим возможные хемосорбционные формы кислорода и озона.

Считается, что в диапазоне температур 50–200 °C кислород хемосорбируется в молекулярной форме O₂⁻, при 150–450 °C – в атомарной форме O⁻, при температуре > 400 °C в форме O₂²⁻ [5]. Температурные диапазоны хемосорбции кислорода в тех или иных зарядовых состояниях достаточно условны и различаются в литературных источниках.

Хемосорбция озона на поверхности сенсора происходит в двух формах: в молекулярной O₃⁻ и в атомарной O⁻ [5]. Зарядовая форма O₃⁻ представляется маловероятной или короткоживущей, т. к. озон на каталитически активных поверхностях достаточно быстро переходит в менее активное состояние.

Исходя из рассмотренных выше хемосорбционных форм, можно сделать вывод, что общей для кислорода и озона является форма O⁻. Предположительно, именно эта форма хемосорбции и определяет особенности графиков, которые отмечены стрелками (рис. 3). Указанные особенности графиков воздуха и озона совпадают по времени температурной развертки и, следовательно, по температуре. В среде, содержащей озон, количество хемосорбированного на поверхности сенсора O⁻ увеличивается по сравнению с воздухом, что объясняет более выраженную особенность на графике озона (синяя кривая).

Подтверждением этого механизма могут служить эксперименты с подсветкой сенсоров УФ излучением с энергией квантов, превышающей энергию запрещенной зоны PdO (рис. 4а, б).

В экспериментах был использован светодиод с длиной волны 260 нм (4.8 эВ) и оптической мощностью ~ 30 мВт. Такая подсветка приводит к генерации сверхравновесных электронно-дырочных пар по схеме:



В результате фотовозбуждения сопротивление пленки PdO должно закономерно уменьшаться в вакууме или инертном газе из-за возникновения дополнительных носителей заряда. Однако в других газовых средах необходимо учитывать взаимодействие сверхравновесных носителей заряда с хемосорбированными на поверхности полупроводника частицами.

В среде, содержащей кислород или озон, на поверхности полупроводника локализуется отрицательный заряд, связанный с хемосорбцией кислорода в форме O⁻, который вызывает поверхностный загиб зон полупроводника. Для компенсации поверхностного отрицательного заряда к ней дрейфует положительный заряд, т. е. дырки. Электроны, напротив, дрейфуют в объеме полупроводника, поэтому ионизация (хемосорбция) кислорода по схеме:



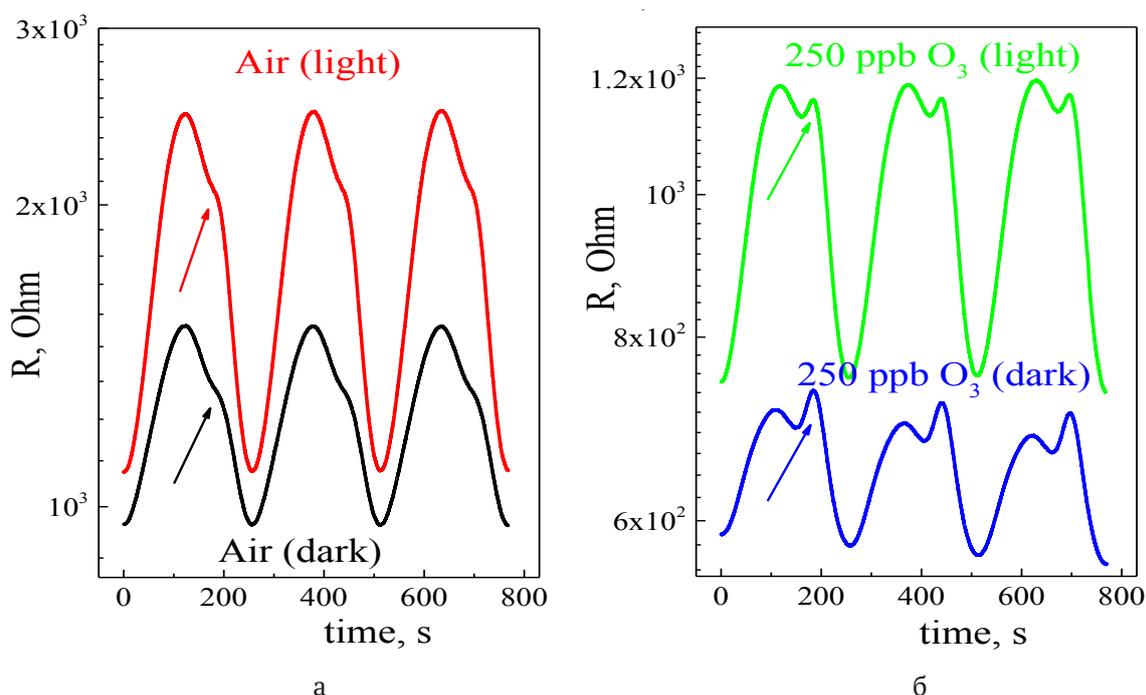


Рис. 4. а) Резистивный отклик сенсора в среде воздуха в темновых условиях и при подсветке УФ излучением; б) Резистивный отклик сенсора в среде воздух-озон в темновых условиях и при подсветке УФ излучением

затруднена [6, 9, 10]. В то же время дырки легко взаимодействуют с уже хемосорбированным кислородом, который десорбируется с поверхности в результате реакции:



При этом загиб зон уменьшается до тех пор, пока не наступает равновесие между реакцией (3) и (2) [6, 9, 10]. В соответствии с этой моделью сопротивление сенсора в воздухе (рис. 4а) и в озоне (рис. 4б) в условиях УФ подсветки выше, чем в темновых условиях, т. к. суммарно преобладает фотодесорбция O^- с поверхности сенсора по реакции (3).

Кроме того, в обосновании нашей модели хемосорбции необходимо отметить, что в условиях УФ подсветки уменьшается пик на кривой озона, указанный стрелкой (рис. 4б), который, как мы предположили выше, связан с хемосорбированным кислородом в форме O^- .

4. Заключение

Изучен резистивный отклик сенсоров PdO в озono-воздушной смеси в режиме термомодуляции. Обнаружены специфичные формы резистивного отклика сенсоров PdO в присутствии озона, что может быть использовано для решения проблемы его селективного детектирования.

Рассмотрены возможные механизмы хемосорбции кислорода и озона. В результате анализа данных, полученных в среде чистого воздуха и 250 ppb озона, сделано предположение о том, что особенности резистивного отклика сенсора PdO в обеих газовых средах определяются хемосорбцией кислорода в виде атомарных ионов O^- .

Результаты исследования резистивного отклика сенсора PdO в условиях УФ подсветки с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны PdO, соответствуют предложенному механизму хемосорбции.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Nakata S. *Chemical analysis based on nonlinearity*. New York: Nova Science Publ. Inc.; 2003. 155 p.
2. Nakata S., Takahara N. Distinction of gaseous mixtures based on different cyclic temperature modulations. *Sensors Actuators: B*. 2022;359: 131615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>

3. Nakata S., Hashimoto T., Okunishi H. Evaluation of the responses of a semiconductor gas sensor to gaseous mixtures under the application of temperature modulation. *The Analyst*. 2003;127: 1642. <https://doi.org/10.1039/b208295k>

4. Nakata S., Kashima K., Distinction between alcohols and hydrocarbons with a semiconductor gas sensor depending on the range and frequency of a cyclic temperature. *Analytical Methods*. 2012;4: 1126. <https://doi.org/10.1039/c2ay05759j>

5. He A., Yu J., Wei G., Chen Y., Wu H., Tang Z. Short-time fourier transform and decision tree-based pattern recognition for gas identification using temperature modulated microhotplate gas sensors. *Journal of Sensors*. 2016: 1–12 <https://doi.org/10.1155/2016/7603931>

6. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In₂O₃- and SnO₂-based ozone sensors: fundamentals. *Journal of Sensors*. 2016: 1–31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>

7. Рябцев С. В., Обвинцева Л. А., Гхариб Д. А. А., Аль-Хабиб Азл А. К., Шапошник А. В., Домашевская Э. П. Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021;21(6): 888–893. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3835>

8. Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Гхариб Д. А. А., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. Тонкопленочные оксидные материалы для детектирования озона в режиме термомодуляции. *Неорганические материалы*. 2023, принята в печать.

9. Kumar R., Liu X., Zhang J., Kumar M. Room temperature gas sensors under photoactivation: from metal oxides to 2D materials. *Nano-Micro Letters*. 2020;12(1): 164. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>

10. Zhang Q., Xie G., Xu M., Su Y., Tai H., Du H., Jiang Y. Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles. *Sensors and Actuators B*. 2017;259: 269. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.052>

Информация об авторах

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>
ryabtsev@phys.vsu.ru

Обвинцева Нина Юрьевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2564-7981>
obvint@yandex.ru

Чистяков Виктор Владимирович, к. ф.-м. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4574-0857>

Аль-Хабиб Азл А. К., аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-5642-1304>

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I (Воронеж Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>
ash@agrochem.vsau.ru

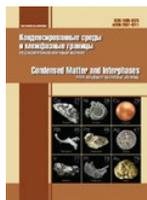
Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>
ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022; одобрена после рецензирования 10.01.2023; принята к публикации 11.01.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11264>

Особенности молекулярного состава зубной биопленки у пациентов в зависимости от степени развитости кариеса и метода его профилактики: исследования с использованием синхротронной FTIR-спектроскопии

П. В. Середин¹✉, Д. Л. Голощапов¹, В. М. Кашкаров¹, Н. С. Буйлов¹, Ю. А. Ипполитов²,
И. Ю. Ипполитов², J. Vongsvivut³

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко»,
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

³Australian Synchrotron (Synchrotron Light Source Australia Pty LTD),
800 Blackburn Road, Clayton, Victoria 3168 Australia

Аннотация

В нашей работе изучены особенности молекулярного состава зубной биопленки у пациентов в норме и при множественной кариозной патологии на различных этапах проведения профилактических мероприятий заболеваний ротовой полости путем экзогенного и эндогенного характера.

Обнаруженные трансформации в синхротронных ИК-спектрах на различных стадиях эксперимента свидетельствуют о дисбалансе между процессами де- и минерализации твердой ткани вследствие отличий в механизмах адсорбции веществ, попадающих в ротовую полость эндо и экзогенным путем. Все обнаруженные изменения являются следствием различий в микробиоте биопленки в норме и при кариозной патологии, а также при воздействии на биопленку агентами профилактических средств.

Ключевые слова: биопленка, молекулярные свойства, эндо и экзогенная профилактика, ИК-микроспектроскопия, синхротронное излучение

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда №23-15-00060.

Благодарности: Доступ к научному оборудованию и методологии предоставлен при поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2021-1351.

Часть исследования была проведена на канале инфракрасной микроспектроскопии (IRM) на Австралийском синхротроне.

Для цитирования: Середин П. В., Голощапов Д. Л., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Ипполитов И. Ю., Vongsvivut J. Особенности молекулярного состава зубной биопленки у пациентов в зависимости от степени развитости кариеса и метода его профилактики: исследования с использованием синхротронной FTIR-спектроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;23(3): 398–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11264>

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Buylov N. S., Ippolitov Yu. A., Ippolitov I. Yu., Vongsvivut J. Features of the molecular composition of dental biofilm in patients depending on the degree of caries and the method of its prevention: synchrotron FTIR spectroscopic studies. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;23(3): 398–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11264>

✉ Середин Павел Владимирович, paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Голощапов Д. Л., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Ипполитов И. Ю., Vongsvivut J., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Современная концепция исследования патологических процессов деминерализации твёрдых тканей скелета человека, кариеса, эрозии, образования трещин и сколов зубов, а также механизмов профилактики, препятствующих данным патологиям, постулирует важность исследований молекулярного состава и фазовых превращений на границе эмаль/зубная биоплёнка на микро и наноуровне [1–4]. Биопленка выполняет роль буфера, расположенного на поверхности эмали, через который происходят все обменные процессы между органоминеральным матриксом апатита эмали [1, 5] и ротовой жидкостью, в которой присутствуют активные компоненты реминерализации: фосфатные и кальциевые комплексы [4,6]. Качественные исследования и контроль заболеваний ротовой полости, когда анализом выступает биопленка, требует прецизионного определения изменений в ее молекулярном составе.

Информативной и высокоточной методикой для подобного рода анализа биологических систем является ИК-спектроскопия (FTIR) [7, 8]. Использование FTIR при анализе биопленок уже продемонстрировало многообещающие результаты, в частности, для обнаружения и идентификация бактерий, входящих в состав биопленки [7–10]. Кроме того, неоспоримым преимуществом FTIR перед генетическими анализами является тот факт, что последние могут давать информацию, которая не всегда соответствует клеточным фенотипам, в то время как FTIR позволяет надёжно отслеживать происходящие в анализе молекулярные биохимические изменения, в том числе с течением времени [7–10].

Ранее нами уже демонстрировалось, что синхротронная ИК-спектроскопия является удобным методом изучения вторичной структуры протеинов в биологических жидкостях ротовой полости, а также развития патологических процессов в ней. Вторичная структура белков определяет их пространственное и конформационное положение и потому, при наличии сопутствующих факторов, может быть связана с патологическими процессами в организме человека.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствует информация об изменениях в молекулярном составе зубной биопленки человека в зависимости от степени развитости кариеса и метода его профилактики.

Поэтому целью нашего исследования является изучение особенностей молекулярного со-

става зубной биопленки в норме и патологии с привлечением методов синхротронной ИК-спектроскопии.

2. Материалы и методы

2.1. Дизайн исследования

В нашем исследовании приняли образцы зубной биопленки, полученные у пациентов с различным типом кариесогенной ситуации их ротовой полости. Участники исследования первой группы были клинически здоровыми, не имели кариозных поражений зубной ткани. Во вторую группу участников исследования были отобраны пациенты, у которых имелись множественные поражения зубной эмали кариесом (ICDAS 1–2).

На 1 этапе эксперимента биоплёнка у обеих групп участников эксперимента была отобрана после механической очистки зубов.

На 2 этапе эксперимента биопленка взята у всех участников после чистки зубов с использованием зубной пасты, имеющей в своем составе глицерофосфат кальция.

На 3 этапе эксперимента пациенты в течение 3 суток принимали минеральный комплекс с глицерофосфатом кальция, затем после механической очистки зубов были взяты образцы биопленки.

2.2. Экспериментальная установка

Исследования молекулярного состава биоплёнок были выполнены с привлечением оборудования синхротронного центра г. Мельбурн, Австралия. Спектры были зарегистрированы в спектральном диапазоне $3100–900\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} , для чего использовался ИК-спектрометр Bruker Vertex 80v и ИК-микроскоп Bruker Hyperion 2000, оснащенный алмазной приставкой высокого давления для микроколичественного анализа субстанций.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

FTIR-спектры, собранные в режиме поглощения, для образцов биопленки пациентов в норме и при развитии кариозной патологии, а также на различных этапах проведения эксперимента представлены на рис. 1, 2. Анализ полученных результатов показал, что все спектры независимо от экспериментальной группы и стадии эксперимента содержат один и тот же набор максимумов, которые можно приписать характеристическим молекулярным связям. Предварительное рассмотрение спектральных наборов

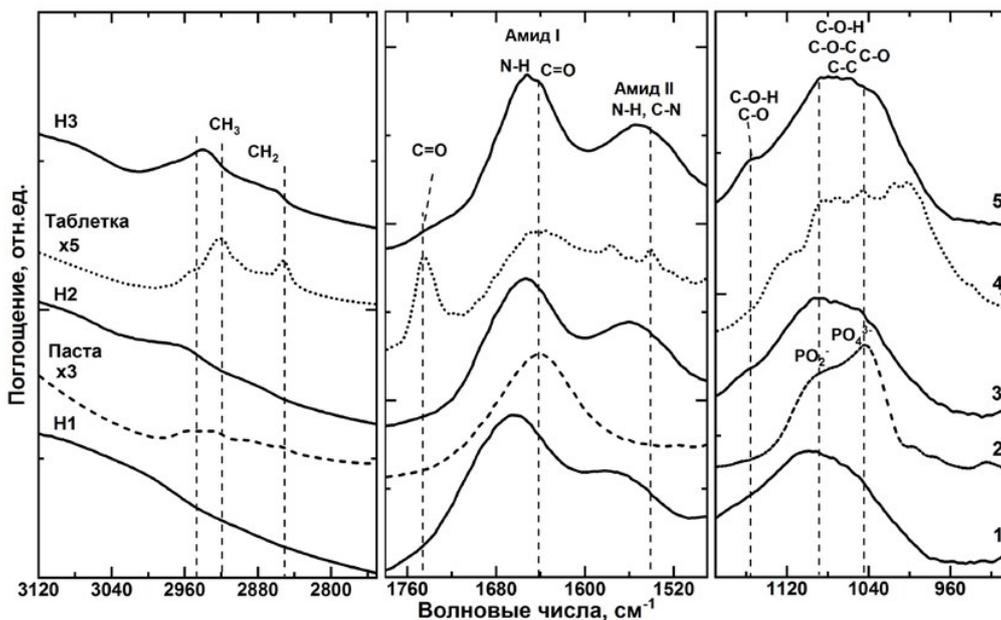


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения образцов биопленки полученной с поверхности эмали зубов у клинически здоровой группы пациентов на различных этапах исследования: 1 – до проведения профилактики; 2, 3 – после проведения экзогенной и эндогенной профилактики

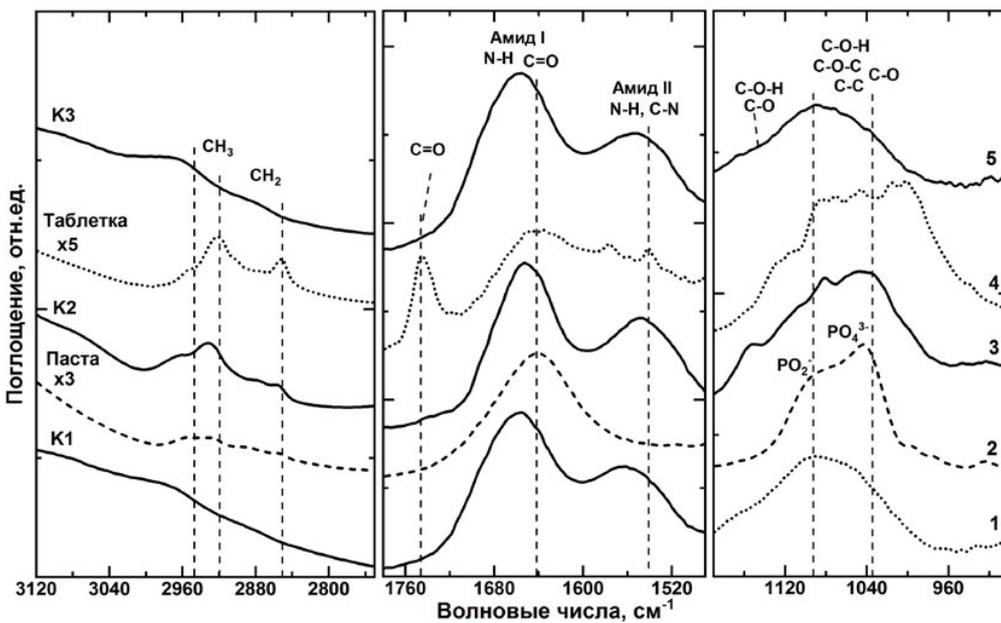


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения образцов биопленки полученной с поверхности эмали зубов у группы пациентов с множественным кариесом на различных этапах исследования: 1 – до проведения профилактики; 2, 3 – после проведения экзогенной и эндогенной профилактики

конкретных выборок также демонстрировало, что ИК-спектры в наборах отличаются друг от друга незначительно. Поэтому в нашей работе мы приводим усредненные по выборкам ИК-спектры поглощения зубной биопленки.

Анализ экспериментальных ИК-спектров поглощения биопленки выполнен на основе

массива известных данных [7, 8, 11–15]. В этих работах методом колебательной ИК-спектроскопии исследованы ротовая жидкость человека и зубная ткань при различных патологиях в ротовой полости, а также биопленки. Анализ показал, что собранные нами на различных стадиях эксперимента ИК-спектры биопленок

имеют набор характеристических колебаний, которые можно соотнести с молекулярными группами различных белков, органических и минеральных агентов, а также микробиоты ротовой полости.

Наиболее значительные изменения в относительных интенсивностях и профилях полос поглощения, присутствующих во всех ИК-спектрах образцов биопленки, сосредоточены в диапазонах 3120–2760, 1780–1500 см^{-1} и 1200–900 см^{-1} и представлены на рис. 1 и 2. При анализе колебательных мод образцов биопленки обращает на себя внимание группа полос, локализованных в области 2950–2750 см^{-1} и приписываемых колебаниям С-Н связей различных жирных кислот и липидов [7, 8]. Следует отметить, что наибольшее изменение относительных интенсивностей данных полос в ИК-спектрах биопленок наблюдается для спектров, полученных для групп с различной кариесогенной ситуацией (рис. 2) на этапе применения профилактических средств. Анализ ИК-спектров биопленки от клинически здоровых пациентов (рис. 1) показал, что изменения в спектральной области 2950–2750 см^{-1} обусловлены типом проводимой профилактики. Этот факт легко детектируется с учетом характерных спектральных особенностей в указанном диапазоне у используемых профилактических средств. В тоже время рассмотрение ИК-спектров биопленки от лиц с множественным кариесом (рис. 2) демонстрирует, что значительные изменения в молекулярном составе биопленки происходят при непосредственном внесении в ротовую полость профилактических средств (обработка пастой), в то время как эндогенная профилактика менее интенсивно влияет на изменение молекулярного состава биопленки.

Аналогичную тенденцию можно проследить при анализе спектров в диапазоне 1200–900 см^{-1} , где наблюдается группа высокоинтенсивных колебаний, ассоциированная с производными фосфора, такими как фосфаты, глицерофосфаты и фосфолипиды, важными с точки зрения рассмотрения процессов минерализации зубов [7, 8, 14]. Следует отметить, что в ИК-спектрах поглощения биопленок присутствуют полосы, появление которых и интенсивность в данном диапазоне зависит как от кариесогенной ситуации, так и от стадии эксперимента, т. е. вида профилактических мероприятий. К таким модам в спектре следует отнести, во-первых, моду в области 1082 см^{-1} , которая ассоциирована с PO_2 асимметричным и симметричным валентным коле-

баниями фосфатных остатков и фосфолипидами [7, 8, 14]. Во-вторых, моду, расположенную в области 1070–1020 см^{-1} , и представляющую собой перекрывающиеся полосы колебаний, ассоциируемых с органическими производными фосфатов, глицерофосфатом и фосфатазой, комплексом С-О-Р-О-С, а также клеточным карбогидратом. Сопоставление результатов устанавливает, что проводимая профилактика с использованием органоминерального комплекса, содержащегося в таблетке и пасте, приводит к значительным перестроениям профиля полосы 1160–960 см^{-1} в случае биопленки полученной у клинически здоровых пациентов. При этом для группы с множественным кариесом подобные изменения наблюдаются только при непосредственном внесении профилактического средства, молекулярный состав которого приводит к значительным изменениям в молекулярном составе биопленки в данном диапазоне. В случае использования органоминерального комплекса таблеток – молекулярный состав биопленки слабо изменяется относительно ситуации до проведения профилактики (рис. 3).

Следующий рассматриваемый диапазон ИК-спектров, для которого наблюдаются значительные изменения, находится в области 1780–1500 см^{-1} . Одним из наблюдаемых спектральных изменений в составе биопленки можно отнести полосу в области 1730 см^{-1} , которая может быть отнесена к полосам ($>\text{C}=\text{O}$) фосфолипидов, сложных эфиров, жирных кислот и соотносится с характерной областью протеинов [7, 8, 11–13, 15]. В тоже время к наиболее интенсивным полосам протеинов относятся: колебания Амид I (N-H, C=O) в области 1675–1615 см^{-1} ; полоса Амид II (N-H и C-N) в области 1575–1520 см^{-1} по данным работ [7, 8, 11–13, 15]. В случае зубной биопленки данные колебательные моды также могут быть соотнесены с пептидами [7, 13].

Хорошо видно, что влияние типа профилактического средства в зависимости от кариесогенной ситуации у пациентов отражается на положении и форме колебательных моды Амид I и Амид II (рис. 1, 2). Так, для первой (здоровой) группы использование зубной пасты и таблетки приводит к значительному (до 14 см^{-1}) сдвигу полосы Амид I в низкочастотную область по отношению к ее положению на I этапе эксперимента (без использования профилактических средств). Аналогичная тенденция наблюдается и для группы колебательных полос составляющих профиль Amide II, где для здоровой группы

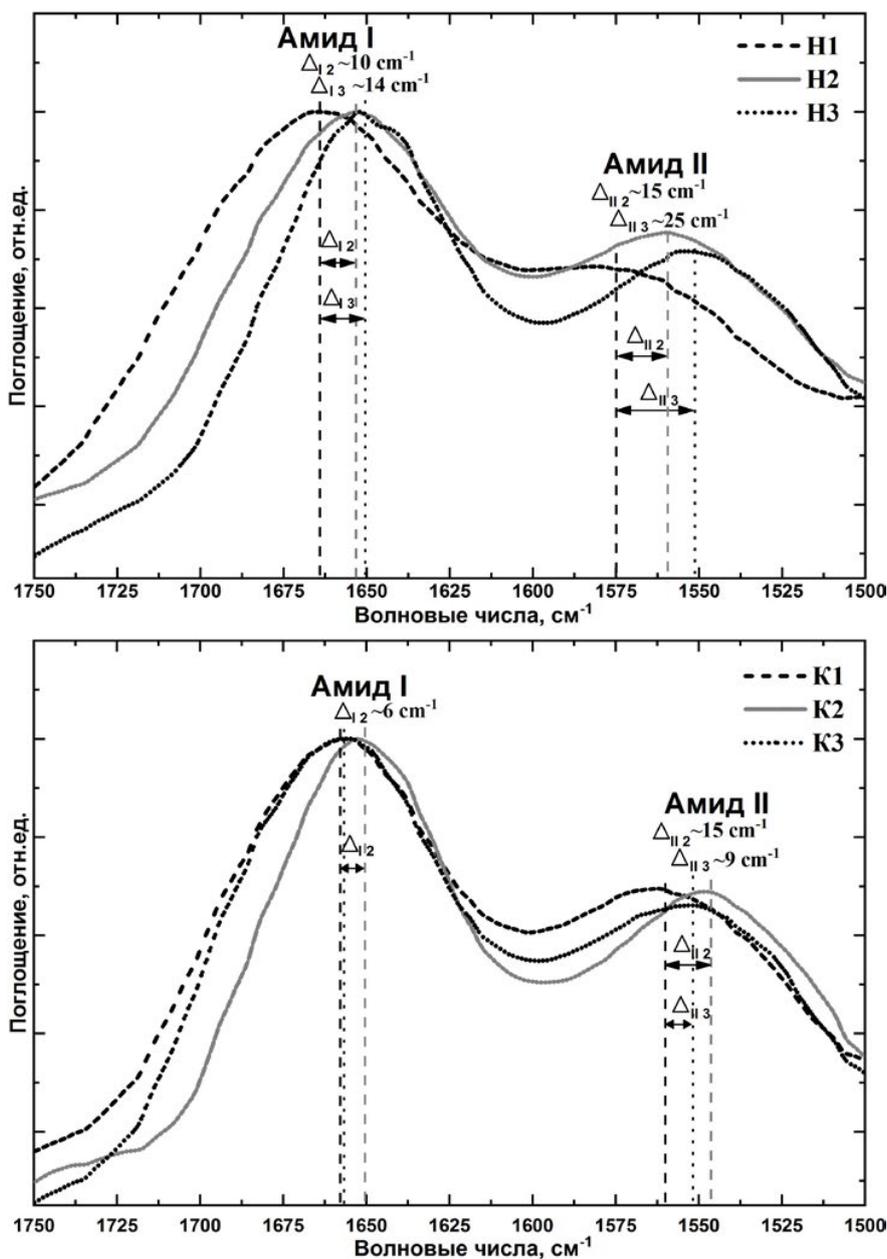


Рис. 3. Профиль полос Amid I и Amid II в инфракрасных спектрах поглощения здоровой (сверху) и кариозной (снизу) групп, на различных этапах исследования: 1 – до проведения профилактики; 2, 3 – после проведения экзогенной и эндогенной профилактики

использование зубной пасты и таблетки приводит к значительному (до 25 cm^{-1}) сдвигу центра взвешивания полосы в низкочастотную область по отношению к ее положению на I этапе эксперимента (без использования профилактических средств).

Для кариозной группы пациентов рассмотренные особенности проявляются в меньшей степени. Так, низкочастотный (до 6 cm^{-1}) сдвиг для полосы Amid I зафиксирован лишь на II этапе (использование зубной пасты), а для III-эта-

па (использование таблетки) сдвиг отсутствует. При этом сдвиг максимума полосы Amid II составляет 15 cm^{-1} на II этапе (использование зубной пасты), а для III-этапа (использование таблетки) менее выражен и составляет 9 cm^{-1} .

Наблюдаемые изменения связаны с изменением молекулярного состава биоплёнки как в результате различной кариесогенной ситуации, так и в результате действия профилактических средств. Исходя из сопоставления результатов видно, что перестроение профиля полосы

Амид II (N–H и C–N) оказывается даже больше, чем Амид I. Данный факт больше относится к типу колебаний C–N, которые могут изменяться в широких пределах, отражая действия разнообразных факторов на молекулярные связи.

Более детально проследить за изменениями во вторичной структуре белка помогает полоса Амид I, которая чувствительна к подобным перестроениям. Следует отметить, что FTIR-спектроскопия весьма часто используется для изучения процессов конформации и агрегации протеинов *in vitro* [15, 16]. На основе наблюдаемых сдвигов в частоте компонент вторичной структуры полосы Амид I [11, 15, 17, 18] можно установить влияние различных факторов на процессы конформации белка. Поэтому в данной работе был выполнен прецизионный сравнительный анализ данных ИК-спектроскопии для выделенного частотного диапазона 1750–1500 см^{-1} . Сопоставление спектров образцов биопленки как для клинически здоровых пациентов, так и в случае множественного кариеса показывает, что положение и форма (полуширина) высокочастотной компоненты полосы Амид I в области 1700–1600 см^{-1} зависят не только от вида профилактики, но и от кариесогенной ситуации у пациента. Так, в норме (для пациентов здоровой группы) использование зубной пасты и таблеток приводит не только к сдвигу полосы Амид I в низкочастотную область спектра относительно I стадии (без использования профилактических средств), но и к уменьшению полуширины полосы с 55 см^{-1} до 47 см^{-1} и 37 см^{-1} соответственно. При этом в случае использования таблеток сдвиг положения и уменьшение полуширины линии значительно выше, чем при использовании зубной пасты. Это, вероятно, связано со временем нахождения в ротовой жидкости компонент профилактических средств и их взаимодействия с биопленкой.

В ИК-спектре пациентов кариозной группы на I этапе эксперимента (без профилактики) положение высокочастотной компоненты полосы Амид I уже сдвинуто относительно того, которое наблюдается в ИК-спектре здоровой группы на 7 см^{-1} в низкочастотную область. При этом при использовании зубной пасты происходит сдвиг положения и уменьшение полуширины полосы Амид I аналогично тому, которое наблюдается для здоровой группы (т. е. в норме). Однако при использовании таблеток, содержащих минеральный комплекс с глицерофосфатом кальция, сдвиг полосы Амид I и уменьшение полушири-

ны линии не наблюдается. Более заметные различия в изменении полосы Амид II, для которой фиксируется изменение спектрального профиля и частотного положения как в случае использования пасты, так и таблеток. Следует отметить, что в случае использования пасты сдвиг полосы Амид II более выражен, но относительная интенсивность максимума ниже, чем в случае использования таблеток, где она превосходит интенсивность данной спектральной полосы, полученной от образцов до проведения профилактических мероприятий.

Полученные нами спектроскопические данные свидетельствуют о различном конформационном окружении и вторичной структуре протеинов зубной биопленки пациентов с различной кариесогенной ситуацией. Наблюдаемый сдвиг максимума высокочастотной компоненты полосы Амид I и уменьшение полуширины связаны с перераспределением интенсивности компонент вторичной структуры протеинов, известной по работам [11, 15, 19], а именно *random coil* (1648–1641 см^{-1}) и α -helix (около 1660 см^{-1}). Об изменениях в молекулярном составе также свидетельствует изменения относительной интенсивности, частотного положения и спектрального профиля полосы Амид II, коррелирующие с изменениями полосы Амид I. Все обнаруженные изменения являются следствием различий в микробиоте в норме и при кариозной патологии [20] при воздействии на биопленку агентами профилактических средств [21].

Понимание изменений, происходящих в молекулярном и фазовом составе не только твердых тканей зуба, но и ротовой жидкости и зубной биопленки в зависимости от кариесогенной ситуации и типа профилактики, позволят учесть индивидуальные особенности пациентов и провести эффективную терапию по лечению кариесогенных заболеваний, деминерализации, эрозии и преждевременного истирания эмали.

4. Заключение

В нашей работе методом синхротронной ИК-микроспектроскопии изучены особенности, проявляющиеся в молекулярном составе зубной биопленки пациентов, при проведении профилактики экзогенного и эндогенного характера у пациентов в норме и при множественной кариозной патологии.

Обнаруженные трансформации в ИК-спектрах свидетельствуют о дисбалансе между процессами де- и минерализации твердой ткани в

следствие отличий в механизмах адсорбции веществ, попадающих в ротовую полость эндо- и экзогенным путем. Все обнаруженные изменения являются следствием различий в микробиоте биопленки в норме и при кариозной патологии, а также при воздействии на биопленку агентами профилактических средств.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. García-Godoy F., Hicks M. J. Maintaining the integrity of the enamel surface: The role of dental biofilm, saliva and preventive agents in enamel demineralization and remineralization. *The Journal of the American Dental Association*. 2008;139: 25S–34S. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2008.0352>
2. Hicks J., Garcia-Godoy F., Flaitz C. Biological factors in dental caries: role of saliva and dental plaque in the dynamic process of demineralization and remineralization (part 1). *Journal of Clinical Pediatric Dentistry*. 2004;28(1): 47–52. <https://doi.org/10.17796/jcpd.28.1.yg6m443046k50u20>
3. Hara A. T., Zero D. T. The caries environment: saliva, pellicle, diet, and hard tissue ultrastructure. *Dental Clinics of North America*. 2010;54(3): 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2010.03.008>
4. Odanaka H., Obama T., Sawada N., Sugano M., Itabe H., Yamamoto M. Comparison of protein profiles of the pellicle, gingival crevicular fluid, and saliva: possible origin of pellicle proteins. *Biological Research*. 2020;53(1): 3. <https://doi.org/10.1186/s40659-020-0271-2>
5. Lee Y. H., Zimmerman J. N., Custodio W., Xiao Y., Basiri T., Hatibovic-Kofman S., Siqueira W. L. Proteomic evaluation of acquired enamel pellicle during in vivo formation. *PLOS ONE. Public Library of Science*. 2013;8(7): e67919. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0067919>
6. Meyer F., Enax J., Epple M., Amaechi B. T., Simader B. Cariogenic biofilms: development, properties, and biomimetic preventive agents. *Dentistry Journal*. 2021;9(8): 88. <https://doi.org/10.3390/dj9080088>
7. Chirman D., Pleshko N. Characterization of bacterial biofilm infections with Fourier transform infrared spectroscopy: a review. *Applied Spectroscopy*

Reviews. 2021;56(8–10): 673–701. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1864392>

8. Gieroba B., Krysa M., Wojtowicz K., Wiater A., Pleszczyńska M., Tomczyk M., Sroka-Bartnicka A. The FT-IR and Raman spectroscopies as tools for biofilm characterization created by cariogenic streptococci. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(11): 3811. <https://doi.org/10.3390/ijms21113811>

9. Azam M. T., Khan A. S., Muzzafar D., Faryal R., Siddiqi S. A., Ahmad R., Chauhdry A. A., Rehman I. U. Structural, surface, in vitro bacterial adhesion and biofilm formation analysis of three dental restorative composites. *Materials*. 2015;8(6): 3221–3237. <https://doi.org/10.3390/ma8063221>

10. Cheeseman S., Shaw Z. L., Vongsvivut J., Crawford R. J., ... Truong V. K. Analysis of pathogenic bacterial and yeast biofilms using the combination of synchrotron ATR-FTIR microspectroscopy and chemometric approaches. *Molecules*. 2021;26(13): 3890. <https://doi.org/10.3390/molecules26133890>

11. Baldassarre M., Li C., Eremina N., ... Barth A. Simultaneous fitting of absorption spectra and their second derivatives for an improved analysis of protein infrared spectra. *Molecules*. 2015;20(7): 12599–12622. <https://doi.org/10.3390/molecules200712599>

12. Barth A., Haris P. I. *Biological and biomedical infrared spectroscopy*. IOS Press; 2009. 449 p.

13. Matthäus C., Bird B., Miljković M., Chernenko T., Romeo M., Diem M. Infrared and Raman microscopy in cell biology. *Methods in Cell Biology*. 2008: 275–308. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(08\)00610-9](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(08)00610-9)

14. Ren Z., Do L. D., Bechkoff G., ... Buchet R. Direct determination of phosphatase activity from physiological substrates in cells. *PLoS ONE*. 2015;10(3): e0120087. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0120087>

15. Yang S., Zhang Q., Yang H., Shi H., Dong A., Wang L., Yu S. Progress in infrared spectroscopy as an efficient tool for predicting protein secondary structure. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022: 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.104>

16. Ripanti F., Luchetti N., Nucara A., Minicozzi V., Venere A. D., Filabozzi A., Carbonaro M. Normal mode calculation and infrared spectroscopy of proteins in water solution: Relationship between amide I transition dipole strength and secondary structure. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;185: 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.092>

17. Seredin P., Goloshchapov D., Ippolitov Y., Jitraporn Vongsvivut. Spectroscopic signature of the pathological processes of carious dentine based on FTIR investigations of the oral biological fluids. *Biomedical Optics Express*. 2019;10(8): 4050–4058. <https://doi.org/10.1364/BOE.10.004050>

18. Miller L. M., Bourassa M. W., Smith R. J. FTIR spectroscopic imaging of protein aggregation in living cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. 2013;1828(10): 2339–2346. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2013.01.014>

19. Seredin P., Goloshchapov D., Ippolitov Y., Vongsvivut J. Comparative analysis of dentine and gingival fluid molecular composition and protein conformations during development of dentine caries: A pilot study. *Vibrational Spectroscopy*. 2020;108: 103058. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103058>

20. Kriebel K., Hieke C., Müller-Hilke B., Nakata M., Kreikemeyer B. Oral biofilms from symbiotic to pathogenic interactions and associated disease – connection of periodontitis and rheumatic arthritis by peptidylarginine deiminase. *Frontiers in Microbiology*. 2018;9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00053>

21. Meyer F., Amaechi B. T., Fabritius H.-O., Enax J. Overview of calcium phosphates used in biomimetic oral care. *The Open Dentistry Journal*. 2018;12(1): 406 – 423. <https://doi.org/10.2174/1874210601812010406>

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Кашкаров Владимир Михайлович, к. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9460-9244>
vmkashkarov@gmail.com

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Ипполитов Юрий Алексеевич, д. м. н., профессор, заведующий кафедрой стоматологии института последипломного медицинского образования, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9922-137X>
dsvigma@mail.ru

Ипполитов Иван Юрьевич, к. м. н., ассистент, кафедра ортопедической стоматологии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0012-6482>
dsvigma@mail.ru

Jitraporn (Pimm) Vongsvivut, н. с., Австралийский синхротрон (Мельбурн, Австралия).

jitrapov@ansto.gov.au
<https://orcid.org/0000-0003-0699-3464>

Поступила в редакцию 27.12.2022; одобрена после рецензирования 25.05.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536.42; 544.012; 669.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

Теплоемкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа

С. В. Терехов✉

ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк 83114, ДНР, Российская Федерация

Аннотация

Одной из сложных проблем термодинамики вещества является адекватное описание его тепловых свойств. Например, модели Эйнштейна и Дебая (а также их различные модификации) рассчитывают теплоемкость только при учете механических колебаний решетки. Это приводит к невозможности описания возрастания теплоемкости с ростом температуры для большинства веществ, в том числе металлов триады железа. Кроме того, не существует ни одного теоретического построения, способного провести расчет температурных зависимостей теплоемкости и коэффициента теплового расширения при протекании в системе полиморфных превращений и структурных, магнитных и других фазовых переходов. Они проявляются на графиках в виде конечных скачков, пиков и ям. В результате возникает необходимость развития нового подхода к расчету тепловых характеристик. Он должен учитывать возникновение локального равновесия в малых областях в изначально неравновесных образцах металлов для исследования. Неравновесность образца может обуславливаться наличием в нем примесных атомов, дефектов, летучих компонентов, остаточными напряжениями, протеканием необратимых процессов и т. д. Экспериментаторы для аналитического описания массивов измеренных величин используют на разных температурных интервалах различающиеся степенные выражения, иногда с отрицательными степенями. Такие теоретический и экспериментальный подходы не могут считаться удовлетворительными. В этой связи для построения новой модели требуется выбор таких величин, которые были бы чувствительными к изменениям состояния системы. В рамках предложенной модели двухфазной локально-равновесной области такими величинами являются абсолютная температура системы, параметр порядка в виде разности объемных долей сосуществующих идеальных фаз, фазовый состав упорядочивающейся фазы и его производная по температуре. Развитая модель позволяет вычислить температурные зависимости теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения триады железа (Fe, Co, Ni) при изменении агрегатного состояния (кристалл – жидкость), наличии структурных, магнитных и других фазовых переходов.

Показано, что используемые выражения адекватно описывают экспериментальные данные в широком интервале температур, а также позволяют продлить построенные кривые на экспериментально неисследованные области. Установлен возможный структурный переход в кобальте при температуре порядка 1600 К, для подтверждения существования которого требуется проведение дополнительных экспериментов. Полученные соотношения отличаются простотой и универсальностью их применимости, они могут использоваться при создании автоматического расчета теплофизических свойств не только металлов триады железа, но и других твердых веществ.

Ключевые слова: термодинамическая модель, параметр порядка, структурная перестройка, полиморфные превращения, переходной металл

Для цитирования: Терехов С. В. Теплоемкости и коэффициенты теплового расширения металлов триады железа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

For citation: Terekhov S. V. Heat capacities and thermal expansion coefficients of iron triad metals. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

✉ Терехов Сергей Владимирович, e-mail: svlter@yandex.ru

© Терехов С. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Элементами триады железа являются переходные металлы: железо Fe, кобальт Co и никель Ni. При комнатной температуре элементы образуют структуры: Fe – ОЦК, Co – ГПУ, Ni – ГЦК. Они используются при производстве конструкционных сталей, металлических стекол, ферромагнитных материалов (для Fe температура Кюри $T_c = 1041$ К, для Co – 1390 К, для Ni – 631 К) и т. д.

Изготовленные из них изделия могут подвергаться сезонным вариациям температуры или смене режима эксплуатации, поэтому важно знать температурные зависимости теплофизических свойств компонентов. Внутренняя реакция сплава на изменение температуры внешней среды может сопровождаться перестройками электронной, атомарной, фононной, вакансионной и других подсистем квазичастиц с возможным зарождением в них новых фаз. Важными тепловыми характеристиками чистых металлов, чувствительными к смене внутреннего состояния системы, являются теплоемкость и коэффициент теплового линейного расширения. Протекание фазового перехода отражается на их температурных зависимостях в виде:

- конечного скачка (структурный переход) базисной линии (см. пояснение в тексте после формулы (12));

- узкого по ширине, острого и большого по величине пика (магнитный переход);

- симметричных или асимметричных пиков/ям с округлой вершиной в зависимости от знака энтальпии перехода или другой физической величины (полиморфный и агрегатный переходы). Асимметрия этих графических особенностей возможно связана с последовательной чередой фазовых переходов в атомарной системе и подсистемах квазичастиц.

Эволюция внутреннего строения может происходить путем локального зарождения новых фаз (фазовые переходы первого рода) или создания условий для одномоментного появления новой фазы во всем объеме (фазовые переходы второго рода) как в самой системе, так и в ее подсистемах. Таким образом, внутренние явления и процессы оказывают влияние на измерительную аппаратуру.

Разброс экспериментальных значений, например, теплоемкостей Fe, Co и Ni [1–8] зависит от того, в каком температурном диапазоне они получены, выбранного метода исследования, используемой аппаратуры, атмосферы в ней, химической индифферентности тигля, предвари-

тельной обработки образца и внутренних процессов, протекающих в нем. К таким кинетическим явлениям относятся [9]: перестройка структуры, перераспределение атомов по позициям в элементарной ячейке, тепловое расширение, переход летучих примесей в атмосферу калориметра и т. д. При этом тепловые эффекты смены внутреннего состояния образца суммируются измерительной аппаратурой, что и вызывает несовпадение экспериментальных данных разных авторов.

При отсутствии фазовых переходов экспериментальные данные по температурной зависимости, в частности, теплоемкости вещества зачастую сглаживаются аппроксимирующими функциями [10–12], которые содержат расходимость при температуре абсолютного нуля. Применяемые теоретические построения не используют одну непрерывную функцию (или сумму непрерывных функций) для описания графика теплоемкости системы, тем более при наличии фазовых переходов [10, 13]. В этой связи возникает необходимость в поиске нового теоретического подхода к описанию поведения теплоемкости твердого вещества в диапазоне температур от 0 К до температуры плавления.

Целью работы является описание температурных зависимостей теплоемкостей и коэффициентов теплового линейного расширения Fe, Co, Ni при реализации фазовых переходов различной природы на исследуемом интервале температур с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [14]. Модель продемонстрировала достаточно хорошее совпадение с экспериментальными массивами данных [14–19].

2. Теплоемкости железа, кобальта и никеля при наличии структурных, магнитных и агрегатных фазовых переходов

2.1. Модель идеальных фаз (модель двухфазной локально-равновесной области)

Рассмотрим локально-равновесную область конденсированной среды с объемом V , в котором сосуществуют две идеальные фазы, содержащие N_1 и N_2 элементов с объемами ω_1 и ω_2 соответственно [14]. Другими словами, фаза 1 имеет объем $V_1 = \omega_1 N_1$, фаза 2 – объем $V_2 = \omega_2 N_2$, а объем области V (с общим числом элементов $N = N_1 + N_2$) равен:

$$V_1 + V_2 = V. \quad (1)$$

Отметим, что на один элемент локальной области приходится объем $\omega = V/N$, который зависит от концентраций $c_i = N_i/N$ ($i = 1, 2$) элементов в фазах. Для простоты рассуждений в дальнейшем будем считать, что элементы фаз имеют одинаковые или очень близкие по величине объемы, т. е. выполняется условие $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

Разделив равенство (1) на объем V , получим соотношение для объемных долей фаз:

$$x_1 + x_2 = 1, \tag{2}$$

где $x_i = V_i/V = N_i/N = c_i$ – объемная доля фазы $i = 1, 2$.

Введем в рассмотрение параметр порядка η по формуле:

$$\eta = x_1 - x_2. \tag{3}$$

Из (2) и (3) следует, что:

$$x_1 = (1 + \eta) / 2, \quad x_2 = (1 - \eta) / 2. \tag{4}$$

Формулы (4) показывают, что параметр порядка η принимает значения из интервала от -1 до $+1$, т. к. объемные доли x_i изменяются в пределах от 0 до 1.

Энергия Гиббса G одного моля вещества (или из расчета на единицу безразмерного объема системы) равна:

$$g = G / N = G\omega / V = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \tag{5}$$

где μ_i – химические потенциалы элементов фаз при температуре T задаются известными формулами для идеальной системы:

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i, \tag{6}$$

здесь μ_{i0} – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, в которые включены слагаемое вида $k_B T \ln N$, связанное уравнением состояния среды с давлением и температурой, k_B – постоянная Больцмана. Экстремум энергии Гиббса (5) по аргументу η , которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка, наблюдается при:

$$(dg / d\eta)|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow \eta_0 = -\text{th}(\varphi / T), \tag{7}$$

где аргумент $\varphi = \Delta\mu_0 / 2k_B$, функция $\Delta\mu_0 = \mu_{10} - \mu_{20}$. Следовательно, равновесная доля, например, кристаллической фазы в аморфном сплаве при его изохронной кристаллизации описывается функцией:

$$x_1 = [1 - \text{th}(\varphi / T)] / 2. \tag{8}$$

Разложим функцию φ в ряд Тейлора вблизи точки экстремального теплового эффекта фазо-

вого перехода T_x с сохранением только линейных членов ряда:

$$\varphi / T = (\partial\varphi / \partial T)(T - T_x) / T = a_0(q)[(T_x / T) - 1], \tag{9}$$

где параметр $a_0(q) = -\partial\varphi / \partial T$, q – скорость нагрева образца. Параметр модели связан с температурой $T_x(q)$, при которой наблюдается максимум первой производной $u_x(q) = (dx_1 / dT)|_{T=T_x}$ от объемной доли фазы 1 и экстремуму теплоты фазового перехода, соотношением:

$$a_0(q) = 2T_x(q)u_x(q). \tag{10}$$

2.2. Базисная линия теплоемкости (локальная теплоемкость)

Локальная (частная) производная функции характеризует ее изменения в окрестности отдельной точки. Так энтропия системы при фиксированном фазовом составе $x = x_1$ задается формулой [20]:

$$\sigma_x = -(\partial g / \partial T)_x = -\partial\mu_{20} / \partial T - x\partial(\Delta\mu_0) / \partial T - k_B[x \ln x + (1 - x)\ln(1 - x)] = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \tag{11}$$

где энтропии: материнской фазы $\sigma_1 = -\partial\mu_{20} / \partial T$, различия фаз $\sigma_2 = -\partial(\Delta\mu_0) / \partial T$ и их смешения $\sigma_3 = -k_B[x \ln x + (1 - x)\ln(1 - x)]$. Тогда локальная теплоемкость системы:

$$C_b = T(\partial\sigma_x / \partial T)_x = T(\partial\sigma_1 / \partial T)_x + T(\partial\sigma_2 / \partial T)_x x = k_1 T + k_2 x, \tag{12}$$

где коэффициенты $k_1 = T(\partial\sigma_1 / \partial T)_x$ и $k_2 = T(\partial\sigma_2 / \partial T)_x$ будем считать в дальнейшем постоянными величинами. В этом случае формула (12) в пределах экспериментальной погрешности описывает базисную линию теплоемкости вещества (температурную зависимость локальной теплоемкости, вычисленной при постоянном фазовом составе) [17, 19]. Первое слагаемое (12) линейно зависит от температуры и описывает вклад в теплоемкость вещества электронной подсистемы, а внутренняя эволюция вещества отображается вторым слагаемым.

2.3. Субстанциональная теплоемкость (теплоемкость исследуемого образца)

В отличие от частной производной функции ее полная производная описывает поведение функции в любой точке системы и при переходе от одной ее точки к другой. Воспользуемся этим фактом при исследовании теплоемкости исследуемого образца (субстанциональной теплоем-

кости локально-равновесной области), т. е. субстанциональная энтропия:

$$\begin{aligned} \sigma &= -(dg / dT) = \\ &= -[(\partial g / \partial T)_x - (\partial g / \partial x)_T \partial(dx / dT)] = \\ &= \sigma_x + \epsilon_T u, \end{aligned} \quad (13)$$

где плотность энергии сосуществования фаз:

$$\epsilon_T = -(\partial g / \partial x)_T = -\Delta\mu_0 - k_B T \ln[x / (1 - x)], \quad (14)$$

$u = dx / dT$ – «скорость» изменения фазового состава x при тепловом переходе в новое состояние. Таким образом, локально-равновесная энтропия (11) совпадает с ее субстанциональным определением (13) при выполнении равенства $\epsilon_T = 0$, которое порождает формулу (8).

Субстанциональная теплоемкость:

$$\begin{aligned} C &= T \frac{d\sigma_x}{dT} = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{x,u} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{T,u} \left(\frac{dx}{dT} \right) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial u} \right)_{T,x} \left(\frac{dx}{dT} \right) \right] = \\ &= C_b + C_k + C_d. \end{aligned} \quad (15)$$

Кинетика образования новой фазы оказывает влияние на функцию (15), как было указано в [9]. «Кинетическая» составляющая теплоемкости:

$$C_k = \{2\xi_T - Tu / [x(1 - x)]\} Tu = k_3 Tu, \quad (16)$$

здесь $\xi_T = (\partial \epsilon_T / \partial T)_{x,u}$, $k_3 = 2\xi_T - Tu / [x(1 - x)]$. При постоянном значении коэффициента k_3 формула (16) описывает на температурной зависимости теплоемкости пики ($k_3 > 0$) и ямы ($k_3 < 0$) полиморфных превращений, агрегатных и магнитных переходов. «Динамическая» компонента теплоемкости:

$$C_d = T \epsilon_T w \quad (17)$$

где $w = du / dT$ при установлении локального равновесия ($\epsilon_T = 0$) обращается в нуль. Таким образом, теоретическое соотношение для расчета температурной зависимости теплоемкости конденсированной среды при достижении локально-равновесного состояния приобретает вид:

$$C = C_b + C_k. \quad (18)$$

2.4. Теплоемкость элементов триады железа (Fe, Co, Ni)

Так как при изменении температуры может происходить образование на графике особенности β и перестройка подсистемы i (флуктуационной, вакансионной, фононной, магнитной и т. п.) вещества, то теплоемкости C_b и C_k в формуле (18) вычисляются в виде:

$$C_b = k_1 T + \sum_{\beta,i} k_{2\beta i} x_{1\beta i}, \quad (19)$$

$$C_k = T \sum_{\beta,i} k_{3\beta i} u_{1\beta i}. \quad (20)$$

Для переходных металлов железа Fe, кобальта Co и никеля Ni параметры модели приведены в табл. 1, а результат расчета – на рис. 1. Рис. 1 демонстрирует адекватное описание экспериментальных данных с помощью одной непрерывной функции, состоящей из суммы непрерывных величин. Из рис. 1 видно, что приведенные формулы достаточно хорошо описывают температурные зависимости теплоемкостей вышеуказанных металлов при реализации структурного (температура перехода T_s), магнитного (T_c) и агрегатного (T_m) переходов. Из табл. 1 и рис. 1б видно, что в кобальте при температуре $T = \sim 1600$ К возможно происходит полиморфное превращение фазы β с изменением структуры металла, что отображается на его температурной зависимости в виде скачка. По-видимому, при указан-

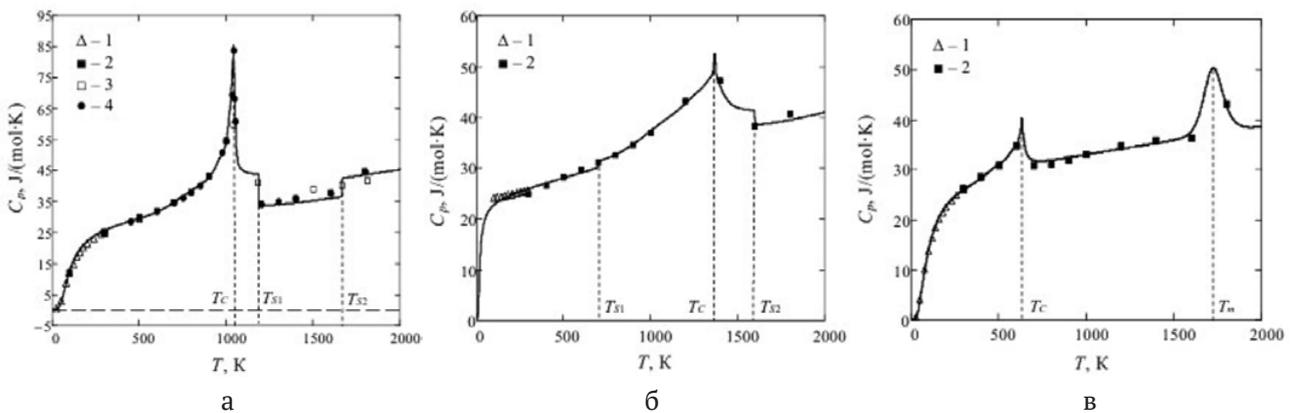


Рис. 1. Теплоемкости железа Fe (а), кобальта Со (б) и никеля Ni (в): 1 – данные [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [4]; сплошная линия – теория

Таблица 1. Параметры теоретической модели для расчета теплоемкостей металлов

Металл		Fe ($T_m = 1811$ К [32])	Co ($T_m = 1767$ К [32])	Ni ($T_m = 1728$ К [2,32])
Параметр				
a_{01}		0.79	0.6	0.56
T_{x01} , К		140	27	156
$k_1 \cdot 10^4$		87	92	50
k_{201}		32.9	31	38.7
a_{02}	$\beta \rightarrow \gamma$ (Fe)	$T_{S1} = 1183$ К [2]	$T_{S1} = \sim 700$ К	–
	$\alpha \rightarrow \beta$ (Co)	2000	2000	–
T_{x02} , К		1188 ($T_{г.ц.к} = 1189$ К [2])	698	–
k_{202}		–10.1	1.2	–
a_{03}	$\gamma \rightarrow \delta$ (Fe)	$T_{S2} = 1665$ К	$T_{S2} = ?$	–
	$\alpha \rightarrow ?$ (Co)	2000	2000	–
T_{x03} , К		1667 ($T_{S2} = 1667$ К [2])	1600	–
k_{203}		6.0	–2.8	–
Фазовые переходы в подсистемах				
a_{111}		3.1	4.0	1.9
T_{x11} , К		955 ($T_C = 910$ К [32] $\alpha_{\text{афм}} \leftrightarrow \text{г}$)	1190	492
k_{211}		5.0	–	–
k_{311}		3.4	2.3	2.8
a_{121}		15	10	4.0
T_{x21} , К		997	1314	543
k_{321}		1.1	0.9	1.0
a_{131}		58	29	12
T_{x31} , К		1022	1350	603
k_{231}		–	0.1	–
k_{331}		0.4	0.06	0.5
a_{141}		92	28	40
T_{x41} , К		1041	1368	632 ($T_C = 631$ К [32])
k_{341}		0.6	0.28	0.23
a_{151}		520	220	200
T_{x51} , К		1043 ($T_C = 1043$ К [2])	1369 ($T_C = 1390$ К [32])	633
k_{351}		0.027	0.04	0.023

ной температуре начинается процесс предплавления, разрушающий β -структуру металла, так как температура агрегатного перехода кобальта $T_m = 1767$ К. Следует отметить также совпадение полученных результатов с данными, приведенными для Fe в работах [5,21 с. 30], кобальта Co – [5, 8] и никеля Ni – [5, 7, 22, 23].

3. Коэффициенты теплового расширения элементов триады железа

Изобарический коэффициент теплового (линейного – $\alpha_L = (\partial L / \partial T)_p / L$ или объемного – $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V$) расширения зависит от агрегатного состояния объекта, его химического и

фазового составов, структуры и других внутренних явлений и процессов. На микроуровне возрастание температуры сопровождается увеличением подвижности атомов, появлением новых степеней свободы, перестройкой фононной подсистемы, эволюцией других подсистем квазичастиц [24]. На макроуровне эти явления приводят к: возникновению особых точек (изломов) на температурных зависимостях измеряемых величин; протеканию, в частности, размытых фазовых переходов [25, 26]; росту трещин в твердых тел из-за возникающих упругих и тепловых напряжений, а также другим необратимым процессам.

Связь изобарического коэффициента α_V с удельной теплоемкостью c_V была впервые получена Грюнайzenом (см., напр., [27, с. 13; 28, с. 26]):

$$\alpha_V / c_V = \gamma\beta / V_m \approx \text{const}, \tag{21}$$

где γ – параметр Грюнайzenа из интервала [1.5; 2.5], $\beta = (\partial V / \partial P)_T / V$ – коэффициент изотермической сжимаемости металла, V_m – молекулярный объем, который практически не зависит от температуры. Формула (21) указывает на подобие температурных кривых для α_V и удельной теплоемкости c_V .

С другой стороны, в соответствии с правилом смешения (см., напр., [29]) коэффициент теплового расширения двухфазной локально-равновесной области:

$$\alpha = \alpha_1 x + \alpha_2 (1 - x) = \alpha_2 + x\Delta\alpha, \tag{22}$$

здесь α_i ($i = 1, 2$) – коэффициент α_V (или α_L) фазы i , $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ – коэффициент теплового различия фаз. В работе [30] проведено моделирование поведения металлического стекла с использованием приведенных формул как при охлаждении расплава, так и при нагреве аморфного сплава. Было продемонстрировано, что наличие изломов на прямых связано с протеканием размытого фазового перехода.

Равенства (21) и (22) позволяют вычислить коэффициент $\alpha_L \cdot 10^6$ по формуле:

$$\alpha_L \cdot 10^6 = q_1 T + q_2 x + \sum_{\beta, i} q_{3\beta i} T u_{\beta i}. \tag{23}$$

В табл. 2 приведены параметры теоретической модели, а на рис. 2 температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения элементов триады железа. Отметим, что для железа температура T_{x11} близка к его температуре Кюри T_C , а температура T_{x21} практически совпадает с температурой плавления T_m . Следовательно, предлагаемый подход позволяет произвести аналитический расчет не только базисных линий теплоемкостей и коэффициентов теплового расширения элементов триады железа, но и учесть реализацию фазовых превращений в их подсистемах.

Таблица 2. Параметры теоретической модели для расчета коэффициентов линейного теплового расширения

Параметр \ Металл	Fe	Co	Ni
a_0	0.756	0.96	0.735
T_{x0}	154	114	134
$q_1 \cdot 10^4$	80	32	57
q_2	14	15.8	16
Фазовые переходы в подсистемах			
a_{011}	5.28	–	23.4
T_{x11}	1063 ($T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1038 \text{ K}$ [27])	–	639 ($T_C = 633 \text{ K}$ [27])
q_{311}	–1.68	–	1.06
a_{021}	9.3	–	12.2
T_{x21}	1810 ($T_m = 1811 \text{ K}$ [32])	–	670
q_{321}	–0.76	–	–0.5
a_{031}	–	–	3.4
T_{x31}	–	–	1728
q_{331}	–	–	2.0

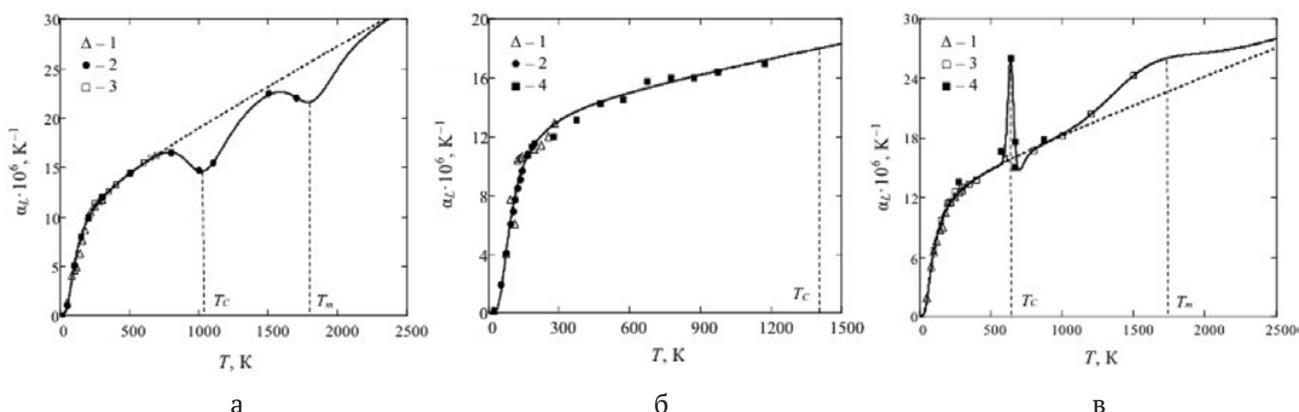


Рис. 2. Коэффициенты линейного теплового расширения железа Fe (а), кобальта Со (б) и никеля Ni (в): 1 – данные [1], 2 – [27], 3 – [31], 4 – [32]; пунктир – базисная линия, сплошная – теория

Так немонотонный и сложный характер поведения коэффициента линейного теплового расширения (рис. 2б и в), например, для никеля (рис. 2в) при экспериментальном исследовании не получил объяснения [27, с. 203]. В данной работе учет «кинетических» добавок позволяет объяснить немонотонность кривых температурной зависимости протеканием фазовых переходов. Для железа (рис. 2а) наличие округлых экстремумов, по-видимому, связано с чередой полиморфных превращений, задаваемых с возрастанием температуры перестройками атомов в элементарных ячейках металла. Для никеля острый пик и следующий за ним минимум коэффициента теплового расширения определяются последовательной реализацией магнитного фазового перехода и полиморфного превращения в диапазоне температур от 500 до 800 К. Дальнейшее повышение температуры вызывает новый переход: система начинает перестраиваться в новое (жидкое) агрегатное состояние.

4. Обсуждение результатов

Проведенные вычисления в рамках модели сосуществования двух идеальных фаз в локально-равновесной области показали достаточно хорошее совпадение теоретических результатов с разными массивами экспериментальных данных по теплоемкостям и коэффициентам теплового расширения элементов триады железа. По большинству экспериментальных данных относительная погрешность расчета не превышает 5–7 %, а по температурам переходов не более 3 %. Использование полных производных по температуре от удельных энтропий и второго правила Грюнайзена позволило описать температурные графики указанных величин при реализации структурных, магнитных и агрегатных переходов.

В отличие от метода CALPHAD, в котором используются функционально различающиеся зависимости с расходимостью при 0 К, представленный подход использует сумму непрерывных функций. Наличие особенностей на графиках (скачки, пики/ямы с острыми и округлыми вершинами) обусловлено влиянием «кинетической» добавки, связанной с перестройками подсистем квазичастиц. Их реализацию следует учитывать при разработке материалов со специфическими теплофизическими свойствами и эксплуатации готовых изделий.

5. Заключение

Простота соотношений, полученных в предложенной модели, и достоверность расчетных данных позволяют надеяться на ее использование в алгоритмах проектирования новых материалов. Кроме того, применимость теоретического построения к различным по своей физико-химической природе твердым телам, продемонстрированная в других работах автора, указывает на универсальный характер предположений модели.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Новицкий Л. А., Кожевников И. Г. *Теплофизические свойства материалов при низких температурах*. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
2. Зиновьев В. Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Справочник. М.: Metallurgy, 1989. 384 с.

3. Дорогокупец П. И., Соколова Т. С., Литасов К. Д. Термодинамические свойства бcc-Fe до температуры плавления и до давления 15 ГПа. *Геодинамика и тектонофизика*. 2014;5(4): 1033–1044. <https://doi.org/10.5800/gt-2014-5-4-01664>
4. Desai P. D. Thermodynamic properties of iron and silicon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986;15(3): 967–983. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
5. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. *Calphad*. 1991;15(4): 317–425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-n](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-n)
6. Chen Q., Sundman B. Modeling of thermodynamic properties for bcc, fcc, liquid, and amorphous iron. *Journal of Phase Equilibria*. 2001;22(6): 631–644. <https://doi.org/10.1007/s11669-001-0027-9>
7. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T., Lemire R. J., Preis W. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F. J., Illemassène M. (Eds.) *Chemical Thermodynamics*. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands. Amsterdam: Elsevier, 2005. 616 p. Режим доступа: <https://oecd-nea.org/dbtdb/pubs/ErrataNickel.pdf>
8. Li Z., Mao H., Selleby M. Thermodynamic modeling of pure Co accounting two magnetic states for the Fcc phase. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2018;39(5): 502–509. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0656-x>
9. Бубнова Р. С., Филатов С. К. *Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения*. Санкт-Петербург: С.-Пб. гос. ун-т, 2013. 143 с.
10. Ходаковский И. Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов. *Вестник ОНЗ РАН*. 2012;4: NZ9001. https://doi.org/10.2205/2012nz_ase-mpg
11. Saunders N., Miodownik A. P. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*. V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd, 1998. 479 p. [https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(98\)80034-5](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(98)80034-5)
12. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge: Cambridge University Press The Edinburgh Building, 2007. 313 p.
13. Гилев С. Д. Малопараметрическое уравнение состояния алюминия. *Теплофизика высоких температур*. 2020;58:2: 179–187. <https://doi.org/10.31857/s0040364420020076>
14. Терехов С. В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. *Физика и техника высоких давлений*. 2018;28(1): 54–61. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32664811>
15. Терехов С. В. Размытый фазовый переход в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆: термодинамика фаз и кинетика кристаллизации. *Физика и техника высоких давлений*. 2019;29(2): 24–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38479797>
16. Терехов С. В. Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов. *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(7): 731–736. <https://doi.org/10.31857/s0015323020070104>
17. Терехов С. В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы. *Физика твердого тела*. 2022.;64(8): 1077–1083. <https://doi.org/10.21883/ftt.2022.08.52710.352>
18. Терехов С. В. Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела. *Физика и техника высоких давлений*. 2022;32(2): 36–51. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48746674>
19. Терехов С. В. *Теплоемкость и тепловое расширение вещества*. Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А. А. Галкина, 2022. 168 с.
20. Кубо Р. *Термодинамика*. М.: Мир, 1970. 304 с.
21. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Липецкий Я. Л. *Физические свойства металлов и сплавов*. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
22. Meschter P. J., Wright J. W., Brooks C. R., Kollie T. G. Physical contributions to the heat capacity of Nickel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1981;42(9): 861–871. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90174-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90174-8)
23. Бодряков В. Ю. Выделение магнитного вклада в тепловое расширение никеля при ферромагнитном превращении из анализа корреляционной зависимости $\beta(C_p)$. *Теплофизика высоких температур*. 2020;58(2): 232–237. <https://doi.org/10.31857/s0040364420020040>
24. Киттель Ч. *Элементарная физика твердого тела*. М.: Наука, 1965. 369 с
25. Ролов Б. Н., Юркевич В. Э. *Физика размытых фазовых переходов*. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. 320 с.
26. Алиев С. А. *Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках*. Баку: Элм, 2007. 286 с.
27. Новикова С. И. *Тепловое расширение твердых тел*. М.: Наука, 1974. 292 с.
28. Епифанов Г. И. *Физика твердого тела*. М.: Высшая школа, 1977. 288 с.
29. Кингери У. Д. *Введение в керамику*. М.: Изд-во лит. по строительству, 1967. 503 с.
30. Терехов С. В. Термические изменения состояния металлических стекол. *Физика и техника высоких давлений*. 2020;30(1): 5–16. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42627413>

31. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. *Теплофизические свойства компонентов горючих систем*. Справочник. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. 184 с.

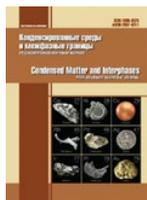
32. *Свойства элементов*. Справочник. М. Е. Дриц (ред.). М.: Металлургия, 1985. 672 с.

Информация об авторе

Терехов Сергей Владимирович, д. ф.-м. н., доцент, вед. н. с. отдела электронных свойств металлов, ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина» (Донецк, ДНР, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3037-7258>
svlter@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 25.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

**Влияние температуры на межфазный слой
в МОП-структурах (Pt/TiO₂/Si)**

Х. Д. Чандрашекхара ✉, П. Пурнима

Государственный научный колледж (автономный), физический факультет,
Хассан 573201, Карнатака, Индия

Аннотация

В данной работе представлены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики МОП-структуры (Pt/TiO₂/Si). В рамках вольт-амперных характеристик (ВАХ) оценивались различные электрические параметры, такие как коэффициент идеальности (n), высота барьера (Φ_b), ток утечки (I_c) и ток насыщения (I_0), которые в дальнейшем анализировались с помощью функций Чонга.

Установлено, что данные электрические параметры изменяются в зависимости от термообработки. Были оценены и проанализированы вольт-фарадные характеристики (ВФХ), напряжение плоских зон (V_{FB}), поверхностная плотность ловушек (D_{it}), эффективная концентрация носителей заряда (N_{eff}) и величина захваченного заряда в оксиде (Q_{OT}). Изменение данных величин в зависимости от температуры отжига было связано с реструктуризацией и перегруппировкой атомов TiO₂/SiO₂ на границе раздела металл/кремний. Петля гистерезиса при напряжении против часовой стрелки от –1 В до 1 В на частоте 1 МГц после термообработки при 600 °С показывает область интенсивного накопления, что может быть связано с уменьшением поверхностного захваченного заряда и свободных связей.

Ключевые слова: ток утечки, коэффициент идеальности, напряжение плоских зон, захваченный заряд в оксиде

Благодарности: Авторы выражают благодарность Центру нанонауки и инженерии (CeNSE) за участие в Программе пользователей нанoeлектроники Индии. Один из авторов (Х. Д. Чандрашекхара) благодарит всех сотрудников Государственного научного колледжа Хассан за моральную поддержку при выполнении исследовательской работы.

Для цитирования: Чандрашекхара Х. Д., Пурнима П. Влияние температуры на межфазный слой в МОП-структурах (Pt/TiO₂/Si). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 415–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

For citation: Chandrashekara H. D., Poornima P. Temperature influences of the interfacial layer in MOS (Pt/TiO₂/Si) structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 415–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

✉ Чандрашекхара Х. Д., e-mail: chandruhdcs@gmail.com

© Чандрашекхара Х. Д., Пурнима П., 2023



1. Введение

Ширина запрещенной зоны SiO₂ составляет около 9 эВ, а плотность ловушек в объеме материала низкая, поэтому ток, проходящий через диэлектрический слой, является низким. Толщина оксидов увеличивается с уменьшением плотности тока утечки. Другие оксидные материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью подходят для оптимизации тока утечки, плотности ловушек и свободных связей. Диоксид титана (TiO₂) обладает множеством полезных свойств и применяется в различных областях. Например, он обладает высокой фотокаталитической активностью, используется в газоанализаторах, в качестве изолятора затвора и в солнечных батареях. Тонкие пленки TiO₂ легко осаждаются на поверхности Si/SiO₂ и играют важную роль во всех полупроводниковых устройствах. Однако TiO₂ в качестве изолятора затвора показывает более высокий ток утечки из-за большей ширины запрещенной зоны и большего разрыва зоны, чем SiO₂ и кремниевая подложка. Анатазная фаза может быть получена при температуре 350 °С, а при более высокой температуре 800 °С она переходит в более стабильную фазу рутила [1]. Фазовое превращение из аморфной структуры в кристаллический анатаз может происходить в осажденных пленках после отжига из-за изменения границ зерен, плотности упаковки и дефектов [2, 3]. Тонкие пленки TiO₂ получены с использованием разнообразных методов, таких как CVD [4], высокочастотное напыление [5], атомно-слоевое осаждение [6], золь-гель [7], напыление [8], импульсное лазерное осаждение [9] и спрей-пиролиз [10, 11]. Среди вышеупомянутых методов синтеза пленок TiO₂ спрей-пиролиз является наиболее распространенным благодаря его простоте, рентабельности, пригодности для экономически эффективного, массового производства и удобству использования. МОП-структуры представляют собой своего рода конденсатор, который накапливает электрический заряд благодаря диэлектрическим свойствам изолирующих слоев. Из-за наличия оксидного слоя и двух областей поверхностного заряда физика МОП сложнее физики поверхности полупроводников. За последние четыре десятилетия были проведены обширные исследования границы раздела полупроводник/изолятор (Si/TiO₂) и дефектов в этой области, так как они имеют большое значение в кремниевой технологии. В целом, необходимо учитывать несколько воз-

можных источников погрешностей, которые вызывают отклонения от идеального поведения МОП, например, электрические свойства. Изучение вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик при комнатной температуре не дает полной информации о процессе переноса заряда на границе раздела Si/TiO₂. Зависимые от температуры электрические характеристики позволяют получить информацию о процессе переноса заряда через МОП-контакты, а также лучше понять механизмы проводимости [12]. Плотность тока утечки тонких пленок TiO₂ можно дополнительно уменьшить в результате отжига в различных газовых средах, таких как O₂, N₂O и N₂. Наиболее распространенным является отжиг в воздушной среде, поскольку он улучшает структурную упорядоченность, диэлектрическую проницаемость и уменьшает количество дефектов. В данной статье рассматривается осаждение тонкой пленки TiO₂ с последующим отжигом [13]. Данные структуры активно изучались в последние четыре десятилетия благодаря наличию оксидного слоя (TiO₂/SiO₂) и двух областей границ раздела металл/оксид и кремний/оксид. Эпитаксиальный рост тонких пленок TiO₂, осажденных с помощью импульсной лазерной абляции, способствовал дальнейшему улучшению тонких пленок в качестве МОП Ni/n-TiO₂/p-Si для выпрямляющего контакта [14]. МОП структуры Pt/TiO₂/Si демонстрируют диэлектрическую проницаемость тонкой пленки TiO₂, осажденной между кремниевой подложкой и платиновым электродом. Рост межфазного слоя, по-видимому, связан с уменьшением количества кислородных вакансий. Показатели МОП-структур отличаются от эталонного случая из-за влияния поверхностной плотности ловушек, эффективной плотности заряда в оксиде и локализованных поверхностных состояний. Следовательно, механизм тока утечки в конденсаторе на основе МОП-структур (Pt/TiO₂/Si) при высоком электрическом поле и при высокой температуре обусловлен эмиссией Шоттки.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки TiO₂ получены методом спрей-пиролиза при оптимальных условиях с использованием изопропоксида титана (IV) в качестве исходного материала, ацетилацетоната в качестве комплексообразователя и абсолютного этанола в качестве растворителя. Перед осаждением кремниевые пластины (100) были

очищены с помощью смесей RCA-1 и RCA-2 [15]. Тонкие пленки TiO₂ осаждались при температуре подложки 350 °C с использованием 0.1 моль раствора прекурсора TiO₂. После осаждения проводился изохронный отжиг при различных температурах: 400, 500 и 600 °C в течение 30 мин в воздушной среде. Электрические параметры были определены путем измерения ВАХ и ВФХ осажденных пленок. Электрические контакты были изготовлены путем осаждения платины через маску на поверхность слоя TiO₂ методом напыления. Площадь зоны контакта составила 7.5·10⁻⁴ см². Для формирования тыльного контакта на кремниевую пластину (100) был методом термического испарения нанесен алюминиевый слой (вакуумная установка для нанесения покрытий Hindhivas, модель 15F6). Электрические характеристики изделий были определены с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent Technologies B1500A, который использовался для измерения ВАХ и ВФХ. Смещение напряжения было приложено к обратной стороне кремниевой подложки, в то время как верхний контакт имел нулевой потенциал. Положительная и отрицательная развертки смещения напряжения применялись через нулевое смещение. В данной работе представлено исследование *I-V* (вольт-амперных), *C-V* (вольт-фарадных) и *C⁻²-V* (петля гистерезиса) характеристик МОП-структуры (Pt/TiO₂/Si) и оцениваются её электрические свойства.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Вольт-амперные характеристики

На рис. 1 показаны измеренные при прямом и обратном смещении характеристики напряжения в зависимости от плотности тока полученной МОП-структуры (Pt/TiO₂/p-Si) конденса-

сатора с использованием тонких пленок TiO₂, которые осаждались при температуре 300 °C и отжигались при температурах: 400, 500 и 600 °C. Напряжение изменялось от -1 В до +1 В, полученные МОП-структуры демонстрируют выпрямляющие свойства. Коэффициент идеальности *n* (*I-V*) для МОП-конденсатора был получен по линейному участку зависимости ln(*I*) от напряжения с помощью уравнения [16], где *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура и *q* – заряд электрона:

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right). \tag{1}$$

Были рассчитаны различные электрические параметры, такие как коэффициент идеальности (*n*), высота барьера (Φ_B), ток насыщения (*I*₀), ток утечки (*I*_C) и последовательное сопротивление (*R*_C), полученные значения приведены в табл. 1.

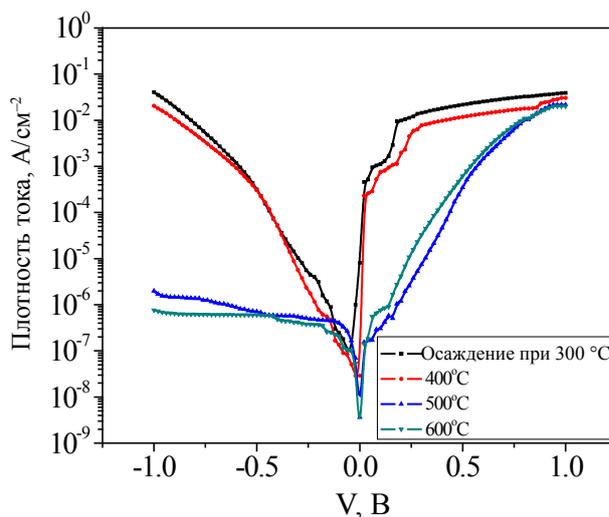


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики (*I-V*) Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

Таблица 1. Электрические параметры структуры Pt/TiO₂/Si (МОП) по данным ВАХ

Образец	Осаждение при 300 °C	Отжиг при 400 °C	Отжиг при 500 °C	Отжиг при 600 °C
$n_{(FB\ I-V)}$	3.014	2.78	2.64	2.24
$J_c, A/cm^2$ при 1 В	1.19·10 ⁻⁴	9.14·10 ⁻⁵	7.4·10 ⁻⁵	4.2·10 ⁻⁵
$\Phi_{B(FB\ I-V)}, эВ$	0.7004	0.7146	0.82879	0.840402
I_0, A	5.89·10 ⁻⁹	1.02·10 ⁻⁸	7.15·10 ⁻¹¹	4.56·10 ⁻¹¹
$n_{(dV/d \ln(I))}$	2.78	2.27	2.2	2.054
$\Phi_{B(H(I))}$	0.65	0.75	0.829	0.862
$R_{C(dV/d \ln(I))}, \Omega$	129.59	139.5	168.109	194.102
$R_{C(H(I))}, \Omega$	116.96	176.34	182.2	208,5

Можно отметить, что снижение коэффициента идеальности при увеличении температуры отжига может быть связано с падением потенциала на межфазном изолирующем слое TiO₂ на границе раздела металл/полупроводник. Значения тока насыщения были рассчитаны путем экстраполяции линейного участка на ось ординат, значения приведены в табл. 1. Высокое значение плотности тока утечки (при -1 В) уменьшается с увеличением температуры отжига, что может быть связано с методом синтеза и образованием дефектов на границе раздела кремний/TiO₂ и высоким последовательным сопротивлением осажденных тонких пленок TiO₂, а также с тем, что верхний Pt электрод обладает более высокой проводимостью [17]. Высота барьера рассчитывается с помощью уравнения, где A^* – эффективная постоянная Ричардсона (32 А/см²·К²) для кремния *p*-типа, A – площадь устройства (1.96·10⁻³ см²), T – комнатная температура (300 К), q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана:

$$\Phi_{bo} = \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_0} \right). \tag{2}$$

Расчетные значения приведены в табл. 1, из полученных данных следует, что высота барьера увеличивается с возрастанием температуры отжига. Это может быть связано с наличием иммобилизованных радикалов на границах раздела металл/изолирующий слой. Мы также провели дальнейший анализ методом Чонга с использованием функций, представленных в [18, 19]:

$$\frac{dV}{d \ln I} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right), \tag{3}$$

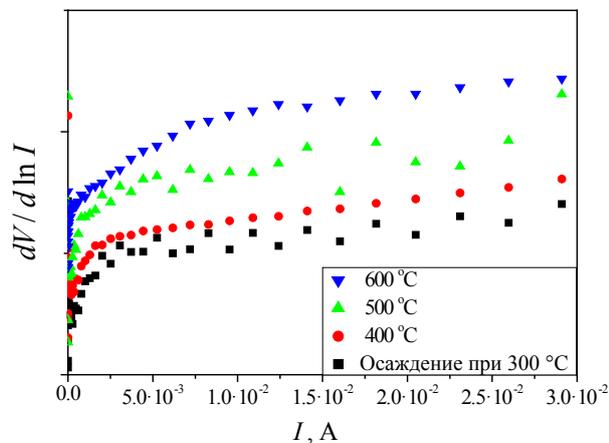


Рис. 2. $dV/d \ln(I)$ - I характеристики Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

$$H(I) = n\Phi_B + IR_s = V - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right). \tag{4}$$

На рис. 2 и 3 показаны графики зависимости $dV/d \ln I$ от I и $H(I)$ от I , соответствующие функциям Чонга приведенных выше уравнений, полученные из экспериментальных данных I - V характеристик прямого тока. На рис. 2 полученный наклон характеризует последовательное сопротивление, а отрезок по оси y – коэффициент идеальности, который ближе к значениям, полученным из графика $\ln(I)$ - V . Последовательное сопротивление (R_s) играет решающую роль в I - V характеристиках МОП-структуры при высоком приложенном напряжении. Таким образом, рис. 3 также показывает отрезок прямой по оси тока, равный высоте барьера. Наклон данной прямой определяет последовательное сопротивление (R_s), которое может быть использовано для проверки корректности данного подхода. Расчетные значения n , Φ_B и (R_s) из функций Чонга, приведенные в табл. 1, близки к значениям, полученным на основе графика вольт-амперных (I - V) характеристик при прямом токе. Было обнаружено, что последовательное сопротивление (R_s) увеличивается с увеличением температуры, что может быть связано с увеличением эффективной толщины оксидной пленки TiO₂ при увеличении температуры отжига.

3.1. Вольт-фарадные характеристики

На рис. 4 представлены вольт-фарадные (C - V) характеристики МОП-структуры (Pt/TiO₂/Si) при напряжении от -1 В до +1 В на частоте 1 МГц и

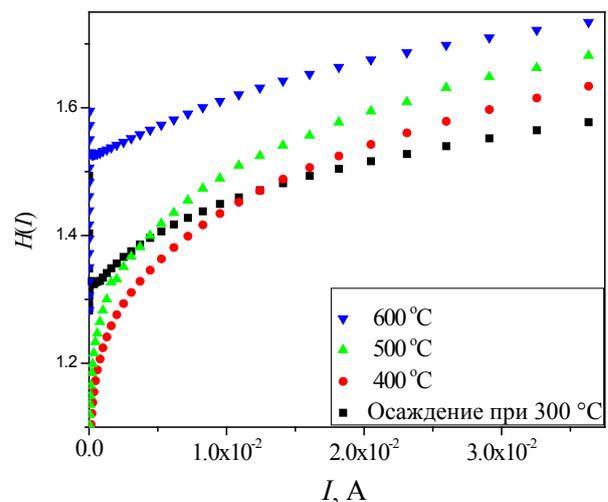


Рис. 3. $H(I)$ - I характеристики Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

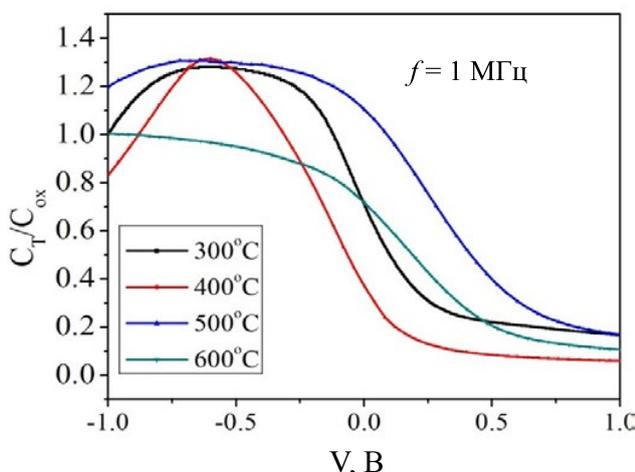


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики ($C-V$) Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

показаны области накопления, инверсии и обеднения. Выявлено интенсивное накопление с высоким показателем емкости образца при температуре обработки 600 °С, что объясняется изменением плотности состояний границ раздела и свободных связей, относящихся к границам раздела кремний/оксид и металл/оксид. Емкость увеличивается и уменьшается в области инверсии и накопления соответственно по мере увеличения напряжения на затворе, что объясняется увеличением тока утечки на границе TiO₂/Si. Значение наклона, полученное из графика $C^{-2}-V$ (рис. 5), было подставлено в приведенное ниже уравнение, и была определена концентрация заряда в оксиде, указанная в табл. 2:

$$\left(\frac{dC^{-2}}{dV}\right) = \left(\frac{2}{\epsilon_s q A^2 N_D}\right), \quad (5)$$

где ϵ_s – диэлектрическая проницаемость полупроводника (кремния), $\epsilon_s = 11.8\epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см),

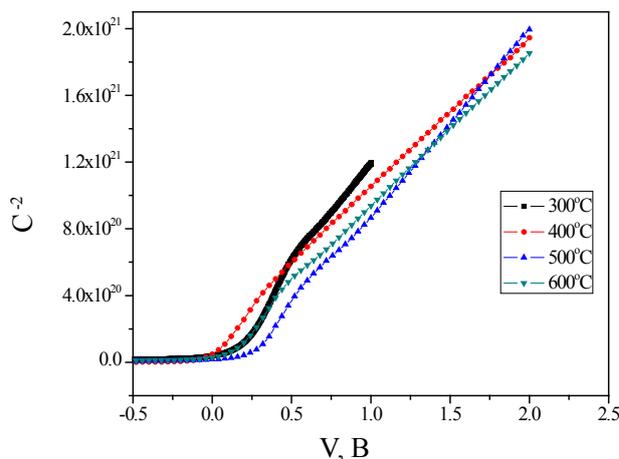


Рис. 5. $C^{-2}-V$ характеристики Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

A – площадь и q – заряд. Из графика $C^{-2}-V$ видно, что отрезок на оси напряжения соответствует напряжению плоских зон, значение приведено в табл. 2. Повышение температуры пленок в воздушной среде способствует увеличению количества кислородных вакансий и плотности акцепторных ловушек, что приводит к смещению напряжения плоских зон в сторону положительных значений. Концентрация заряда в оксиде при 400 °С увеличивается с температурой отжига, что может быть связано с уменьшением заряда на границах раздела, как видно из табл. 2. Резкое изменение емкости (C_{ox}) на единицу площади при 400 °С объясняется тем, что между границами раздела кремний/оксид происходит случайное изменение концентрации примесей. Кроме того, при этой температуре нейтрализуется наибольшая плотность поверхностных ловушек. Аналогичное исследование МОП по графику $C-V$ представлено в работах [20, 21]. Петля гистерезиса «против часовой стрелки»

Таблица 2. Электрические параметры структуры Pt/TiO₂/Si (МОП) по данным ВФХ

Образец	Осаждение при 300 °С	Отжиг при 400 °С	Отжиг при 500 °С	Отжиг при 600 °С
$C_{ox} \cdot 10^{-7}, \text{Ф/см}^2$	1.195	8.16	2.05	1.68
$V_{FB}, \text{В}$	-0.0705	-0.2148	-0.225	0.00992
$\nabla V_{FB}, \text{В}$	0.0466	0.07372	0.13766	0.0089
$\Delta C (\text{Ф})$	$2.23 \cdot 10^{-9}$	$4.19 \cdot 10^{-9}$	$1.01 \cdot 10^{-8}$	$1.01 \cdot 10^{-12}$
$D_{it}, \text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{10}$	$2.54 \cdot 10^{10}$	$6.30 \cdot 10^{10}$	$6.3 \cdot 10^6$
$N_{eff}, \text{см}^{-3}$	$8.02 \cdot 10^{11}$	$6.07 \cdot 10^{12}$	$1.23 \cdot 10^{12}$	$1.19 \cdot 10^{12}$
$Q_{OT}, \text{Ф/см}^2$	$3.71 \cdot 10^{11}$	$1.76 \cdot 10^{11}$	$3.46 \cdot 10^{10}$	$9.37 \cdot 10^9$
$N_{ox}, \text{см}^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{15}$	$2.85 \cdot 10^{15}$	$3.15 \cdot 10^{15}$	$3.32 \cdot 10^{15}$

ВФХ МОП-структуры при частоте 1 МГц для различных температур отжига показана на рис. 6. Напряжение постоянного тока меняется достаточно медленно, из-за чего инверсионный заряд успевает сформироваться, но частота переменного тока слишком высока, чтобы инверсионный заряд успел отреагировать, поэтому наблюдается высокочастотная кривая. Установлено, что форма петли гистерезиса улучшается при всех режимах смещения накопления, обеднения и инверсии в зависимости от термообработки, что может быть связано с уменьшением тока утечки и снижением плотности поверхностных ловушек. При гистерезисе вольт-фарядных характеристик развертка напряжения в направлении против часовой стрелки (от -1 В до +1 В и -1 В) не повторяет путь по часовой стрелке и смещается в сторону более низких значений напряжения из-за эффективной плотности заряда на границе раздела металл/кремний. Значительная петля гистерезиса наблюдалась при температуре отжига 600 °С, что может быть связано с

уменьшением поверхностного захваченного заряда, т. е. $6.3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ эВ}^{-1}$, и уменьшением количества свободных связей [22, 23]. Поверхностная плотность ловушек определяется как свободные связи на поверхности полупроводника, отвечающие за уровень распределенной энергии, называемые поверхностными состояниями или поверхностной плотностью состояний в пределах запрещенной зоны на поверхности полупроводника (D_{it}). Она рассчитывается с использованием ВФХ из следующей зависимости [24]:

$$D_{it} = \frac{dC}{q} \left(1 - \frac{C_{HF} + \Delta C}{C_{ox}} \right) \left(1 - \frac{C_{HF}}{C_{ox}} \right), \quad (6)$$

где $\Delta C = C_{HF} - C_{LF}$, C_{LF} и C_{HF} – это область низких частот (менее 1 КГц) и область высоких частот (более 1 МГц) соответственно, C_{ox} – емкость на единицу площади, а q – заряд ($1.69 \cdot 10^{-19}$ Кл). Значения поверхностной плотности ловушек D_{it} приведены в табл. 2. Обнаружено, что значения поверхностной плотности ловушек были ниже

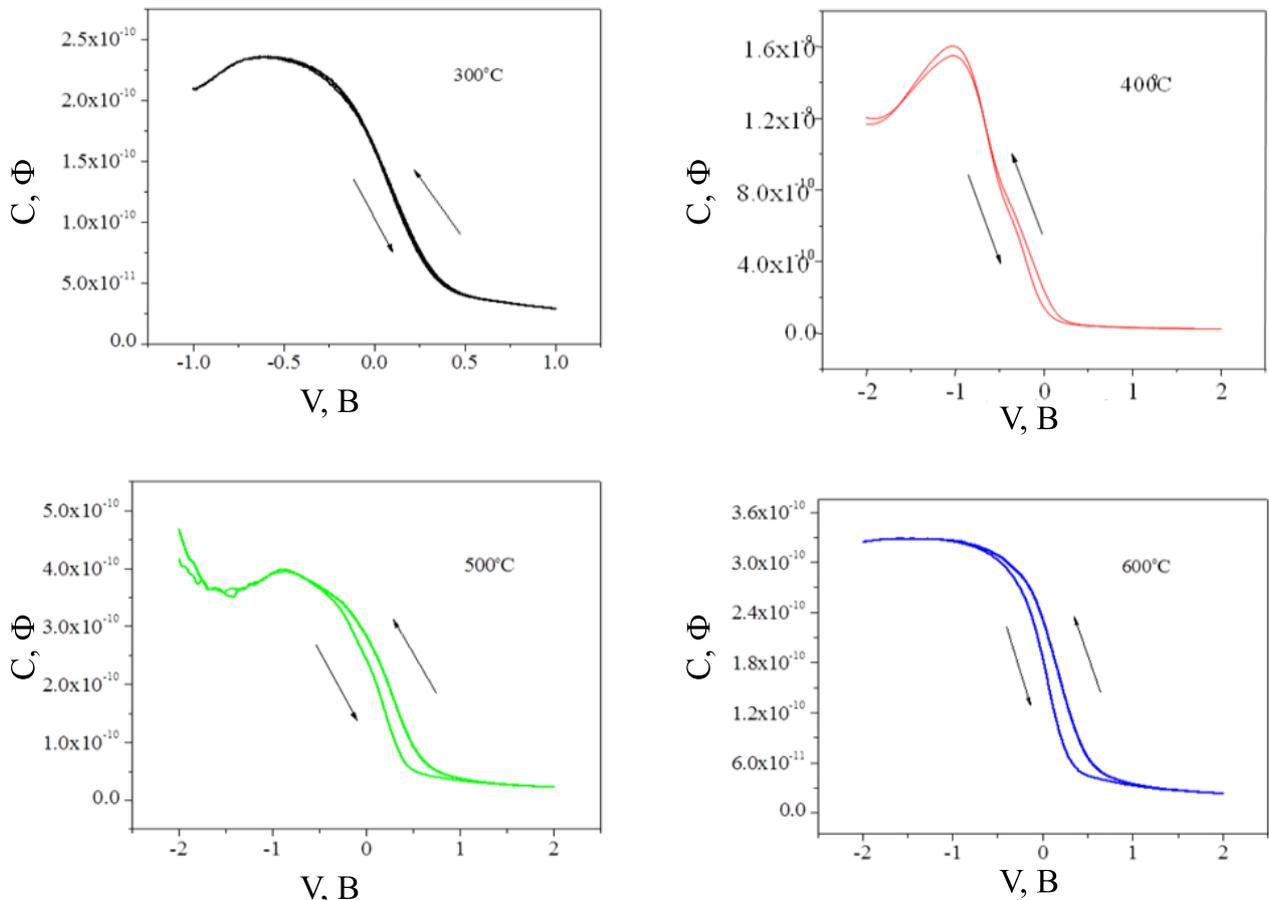


Рис. 6. Петля гистерезиса вольт-фарядных характеристик (C-V) Pt/TiO₂/Si при осаждении и отжиге при различных температурах

по сравнению с SiO₂. Во время отжига тонкие пленки TiO₂ окисляются, что приводит к изменению свободных связей. Также отмечено, что при отжиге при 600 °С поверхностная плотность ловушек тонких пленок TiO₂ резко уменьшилась на четыре порядка (6.3·10⁶ см⁻¹эВ⁻¹) по сравнению с пленками, обработанными при более низкой температуре. Это может быть связано с увеличением степени кристаллизации тонких пленок TiO₂ и уменьшением тока утечки (4.2·10⁻⁵ А). Эффективная плотность заряда, (N_{eff}), связана со связанным зарядом в оксиде (Q_f), подвижным зарядом (Q_M) и захваченным зарядом в оксиде ($Q_{\text{от}}$), как показано в уравнении:

$$N_{\text{eff}} = \frac{Q_f + Q_M + Q_{\text{от}}}{q} \quad (7)$$

Для расчета эффективной плотности заряда оксида использовалось выражение Николлиана и Брюса [25]. Установлено, что N_{eff} связана с переходом металл (платина) – полупроводник и напряжением плоских зон следующим образом:

$$N_{\text{eff}} = \frac{C_{\text{ок}}(\varphi_{\text{MS}} - V_{\text{FB}})}{Aq}, \quad (8)$$

где A – площадь, $C_{\text{ок}}$ – емкость на единицу площади, q – заряд электрона (1.69·10⁻¹⁹ Кл), V_{FB} – напряжение плоских зон, и φ_{MS} – контактная разность потенциалов металл - полупроводник. Расчетные значения N_{eff} приведены в табл. 2. Обнаружено, что они уменьшаются с повышением температуры отжига, что объясняется увеличением тока утечки при электрическом напряжении. Это говорит о том, что поверхностные состояния создают нейтральные захваченные заряды в изоляционном слое. Захваченные заряды в оксиде расположены не на границе раздела кремний/оксид, а распределены по всему оксиду. Для правильной интерпретации кривых C - V необходимо знать распределение $Q_{\text{от}}$. Они не вводятся во время изготовления образца, но в вольт-фарадных характеристиках во время развертки напряжения на затворе электроны или дырки могут инжектироваться со стороны затвора или подложки. Распределение захваченного заряда в оксиде определено с помощью уравнения [26]:

$$Q_{\text{от}} = \left(\frac{C_{\text{ок}} \nabla V_{\text{FB}}}{q} \right), \quad (9)$$

где ∇V_{FB} – сдвиги напряжения плоских зон, $C_{\text{ок}}$ – емкость на единицу площади и q – заряд

(1.69·10⁻¹⁹ Кл). Значение $Q_{\text{от}}$ приведено в табл. 2. Обнаружено, что данные значения уменьшаются с увеличением температуры термообработки, что может быть связано с ионизирующим излучением, лавинной инжекцией, эмиссией Шоттки, туннелированием по Фаулеру–Нордхайму или другими механизмами.

4. Заключение

Установлено, что межфазный слой оказывает определяющее влияние на электрические свойства МОП-структур Pt/TiO₂/Si. Параметры, рассчитанные по вольт-амперным характеристикам, такие как коэффициент идеальности (n) и высота барьера (Φ_b), оказались сопоставимы с данными, полученными из модели на основе функций Чонга. Расчетные значения высоты барьера увеличиваются с ростом температуры отжига, что может быть связано с падением потенциала на поверхностном изолирующем слое TiO₂ на границе металл/полупроводник. Выявлено, что последовательное сопротивление (R_s) системы увеличивается с повышением температуры термообработки. Наблюдаемое уменьшение тока утечки при увеличении температуры отжига объясняется уменьшением количества свободных связей. На основе вольт-фарадных характеристик были определены следующие параметры: концентрация заряда в оксиде ($N_{\text{ок}}$), напряжение плоских зон (V_{FB}), плотность поверхностных ловушек (D_{it}), эффективная концентрация носителей заряда (N_{eff}). Было обнаружено, что данные значения уменьшаются с увеличением температуры отжига из-за восстановления и перегруппировки атомов Ti и O. По петле гистерезиса ВФХ в направлении против часовой стрелки видно, что гистерезис смещается к более низким значениям напряжения из-за эффективной плотности заряда, присутствующей в МОП-структуре. Пленка TiO₂, прошедшая отжиг при более высокой температуре, отличается областью более интенсивного накопления, что может быть связано с уменьшением плотности захваченного заряда на границе раздела и плотности захваченного оксидом заряда.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Nakaruk A., Ragazzon D., Sorrel C. C. Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 2010;518(14): 3735–3742. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.109>
2. Li W., Ni C., Lin H., Huang C. P., Ismat Shah S. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(11): 6663–6668. <https://doi.org/10.1063/1.1807520>
3. Murad E. Raman and X-ray diffraction data on anatase in fired kaolins. *Clays and Clay Minerals*. 2003;51(6): 689–692. <https://doi.org/10.1346/cmn.203.0510611>
4. Rausch N., Burte E. P. Thin TiO₂ films prepared by low pressure chemical vapor deposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993;140(1): 145–149. <https://doi.org/10.1149/1.2056076>
5. Kemell M., Pore V., Ritala M., Leskelä M., Lindén M. Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO₂/cellulose composites. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(41): 14178–14179. <https://doi.org/10.1021/ja0532887>
6. Kim D. J., Hahn S. H., Oh S. H., Kim E. J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Materials Letters*. 2002;57(2): 355–360. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)00790-5](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00790-5)
7. Suda Y., Kawasaki H., Ueda T., Ohshima T. Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*. 2004;453–454: 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.185>
8. Wang H., Chen L., Wang J., Sun Q., Zhao Y. A micro oxygen sensor based on a nano sol-gel TiO₂ thin film. *Sensors*. 2014;14(9): 16423–16433. <https://doi.org/10.3390/s140916423>
9. Kikuchi H., Kitano M., Takeuchi M., Matsuoka M., Anpo M., Kamat P. V. Extending the photoresponse of TiO₂ to the visible light region: photoelectrochemical behavior of TiO₂ thin films prepared by the radio frequency magnetron sputtering deposition method. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(11): 5537–5541. <https://doi.org/10.1021/jp058262g>
10. Chandrashekhara H. D., Angadi B., Shashidhar R., Murthy L. C. S., Poornima P. Optical properties of pseudo binary oxides (TiO₂)_{1-x}-(Al₂O₃)_x thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Materials Today: Proceedings*. 2006;3(6): 2027–2034. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.105>
11. Khan M. I., Imran S., Shah Nawaz Saleem M., Ur Rehman S. Annealing effect on the structural, morphological and electrical properties of TiO₂/ZnO bilayer thin films. *Results in Physics*. 2018;8: 249–252. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.030>
12. Ramana C., Becker U., Shutthanandan V., Julien C. Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics. *Geochemical Transactions*. 2008;9(1). <https://doi.org/10.1186/1467-4866-9-8>
13. Chandrashekhara H. D., Angadi B., Shashidhar R., Murthy L. C. S., Poornima P. (2016). Isochronal effect of optical studies of TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Advanced Science Letters*. 2016; 22(4): 739–744. <https://doi.org/10.1166/asl.2016.6975>
14. Kumar A., Sharma K. K., Chand S., Kumar A. Investigation of barrier inhomogeneities in I-V and C-V characteristics of Ni/n-TiO₂/p-Si/Al heterostructure in wide temperature range. *Superlattices and Microstructures*. 2018;122: 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.07.034>
15. Kern W. *Hand book of semiconductor cleaning technology*. Noyes Publications; 1993. 623 p.
16. Sze S. M. *Physics of semiconductor devices*. New York: John Wiley and Sons; 1981. 868 p.
17. Gümüş A., Türüt A., Yalçın N. Temperature dependent barrier characteristics of CrNiCo alloy Schottky contacts on n-type molecular-beam epitaxy GaAs. *Journal of Applied Physics*. 2002;91(1): 245–250. <https://doi.org/10.1063/1.1424054>
18. Pakma O., Serin N., Serin T., Altındal Ş. The effects of preparation temperature on the main electrical parameters of Al/TiO₂/p-Si (MIS) structures by using sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009;50(1): 28–34. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1895-4>
19. Yen C.-F., Lee M.-K. Low equivalent oxide thickness of TiO₂/GaAs MOS capacitor. *Solid-State Electronics*. 2012;73: 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.03.007>
20. Rathee D., Kumar M., Arya S. K. (2012). Deposition of nanocrystalline thin TiO₂ films for MOS capacitors using Sol–Gel spin method with Pt and Al top electrodes. *Solid-State Electronics*. 2012;76: 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.04.041>
21. Wei D., Hossain T., Garces N. Y., ... Edgar J. H. Influence of atomic layer deposition temperatures on TiO₂/n-Si MOS capacitor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2013;2(5): N110–N114. <https://doi.org/10.1149/2.010305jss>
22. Chiu H.-C., Lin C.-K., Lin C.-W., Lai C.-S. Investigation of surface pretreatments on GaAs and memory characteristics of MOS capacitors embedded with Au nano-particles. *Microelectronics Reliability*. 2012;52(11): 2592–2596. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.05.002>
23. Murray H., Martin P. A unified channel charges expression for analytic MOSFET modeling. *Active and*

Passive Electronic Components. 2012; 1–12. <https://doi.org/10.1155/2012/652478>

24. Yen C.-F., Lee M.-K. Low equivalent oxide thickness of TiO₂/GaAs MOS capacitor. *Solid-State Electronics*. 2012;73: 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.03.007>

25 Nicollian E. H, Brews J. R. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and pechnology*. John Wiley & Sons; 1982. 928 p.

26. Schroder D. K. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons; 2006. 800 p.

Информация об авторах

Х. Д. Чандрашекхара, кандидат наук, доцент, физический факультет, Государственный научный колледж, Хассан (Карнатака, Индия).

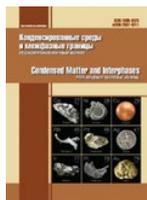
<https://orcid.org/0000-0001-9976-3128>
chandruhdc@gmail.com

П. Пурнима, доцент, физический факультет, Государственный научный колледж, Хассан (Карнатака, Индия).

<https://orcid.org/0000-0001-7685-6778>
poornimaputtegowda81@gmail.com

Поступила в редакцию 08.12.2022; одобрена после рецензирования 18.01.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.

Перевод на русский язык Ананьевой Анастасии Николаевны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 547-32+547-38+544.77

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

Седиментация бентонитовых суспензий под влиянием низкомолекулярных полимеров на основе солей аминокэфиров

Д. Ю. Вандышев^{1✉}, О. В. Слепцова¹, В. Ю. Газин¹, С. А. Малютин², Н. Р. Малкин²,
Х. С. Шихалиев¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²АО «Петрохим»,
ул. Рабочая, 14, Белгород 308017, Российская Федерация

Аннотация

Среди доступных технологий очистки природных и сточных вод от глинистых материалов наиболее распространенным методом является коагуляция/флокуляция благодаря своей высокой эффективности, простоте и экономичности. Неорганические коагулянты, такие как сульфат алюминия и хлорид железа, широко используемые в качестве дестабилизирующих агентов для коллоидных частиц, обладают рядом существенных недостатков: низкой эффективностью и токсичностью. Хорошей альтернативой являются органические реагенты как природного, так и синтетического происхождения.

Данная работа посвящена оценке флокулирующего действия новых реагентов, представляющих собой низкомолекулярные полимеры на основе солей аминокэфиров на глинистые суспензии, а также подбору их оптимальной концентрации, обеспечивающей максимальную скорость седиментации.

Проведенные исследования показали, что соли аминокэфиров могут эффективно использоваться для обработки водно-глиняных суспензий. Важным фактором является природа используемого аниона, который оказывает значительное влияние на коагулирующую способность эфиров. Так, 40–50 % (масс.) водные растворы хлоридов аминокэфиров, добавляемых в глиняные суспензии в количестве, не превышающем 0.1 % (об.), могут быть использованы для сгущения глиняных суспензий. В то же время, водные растворы бромидов аминокэфиров независимо от концентрации, вводимые в бентонитовые суспензии в количестве 0.1–0.4 %, способствуют улучшенной седиментации, снижая вязкость и увеличивая фильтроотдачу. Данные результаты позволяют рекомендовать использование хлоридов аминокэфиров в качестве загустителя при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважин при бурении, а бромиды – для флокуляции бентонитовых суспензий при нефтедобыче.

Ключевые слова: флокуляция, коагуляция, аминокефиры, скорость седиментации, реологические свойства, бентонит, буровой раствор

Источник финансирования: Результаты получены в рамках выполнения работ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022–2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

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

Для цитирования: Вандышев Д. Ю., Слепцова О. В., Газин В. Ю., Малютин С. А., Малкин Н. Р., Шихалиев Х. С. Седиментация бентонитовых суспензий под влиянием низкомолекулярных полимеров на основе солей аминокэфиров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 424–434. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

✉ Вандышев Дмитрий Юрьевич, e-mail: francy_2007@mail.ru

© Вандышев Д. Ю., Слепцова О. В., Газин В. Ю., Малютин С. А., Малкин Н. Р., Шихалиев Х. С., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Vandyshev D. Yu., Sleptsova O. V., Gazin V. Yu., Malyutin S. A., Malkin N. R., Shikhaliev Kh. S. Sedimentation of bentonite suspensions under the influence of low molecular weight polymers based on aminoether salts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 424–434. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

1. Введение

Бентонит состоит из глинистых минералов на основе гидроалюмосиликата, таких как монтмориллонит, иллит, кварц, пирит и другие минералы [1, 2]. В воде бентонитовая глина диспергируется до коллоидного состояния, в котором частицы приобретают отрицательный поверхностный заряд, и следовательно отрицательный дзета-потенциал ($\xi < -35$ мВ) вследствие изоморфного замещения ионов алюминия на ионы магния и железа (Mg^{2+} и Fe^{2+}), а также ионов кремния на Al^{3+} , происходящее в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях соответственно [3]. Это объясняет тот факт, что при диспергировании в воде бентонит образует высокостабильную коллоидную суспензию, взаимное отталкивание частиц в которой препятствует их агрегации и седиментации [4–6].

Частицы бентонита имеют пластинчатую форму с малым средним диаметром ($D_{50} < 5$ мкм), что обуславливает высокую площадь поверхности дисперсной фазы. При этом величина отрицательного заряда на различных участках поверхности частиц неодинакова и заряд на выступающих искривленных участках зависит от pH дисперсионной среды. Поэтому степень флокуляции бентонитовой суспензии и структура образующихся осадков сильно зависят от pH среды [5].

Бентонит обладает рядом преимуществ, в числе которых нетоксичность, высокая ионообменная способность, способность к набуханию и большая площадь поверхности, обладающая избытком свободной поверхностной энергии [7]. Его можно использовать непосредственно в натуральном виде или предварительно обработать с применением различных химических и физических методов активации [8]. Состав и желательные потребительские свойства глинистых минералов вызвали популярность бентонита в качестве сырья в промышленном секторе [2]. Однако его использование в пищевой, нефтедобывающей промышленности, виноделии, строительстве и сельском хозяйстве сопровождается образованием сточных вод, содержащих мелкие коллоидные частицы глины. Образующиеся при этом коллоидные суспензии требуют специальной очистки и отделения от воды твердых загрязняющих веществ [9]. Прямой сброс стабиль-

ной коллоидной суспензии в водоемы запрещен, так как он вызывает значительное увеличение мутности и приводит к серьезным проблемам для водной флоры и фауны [10]. Поэтому очень важно надлежащим образом очищать образующиеся сточные воды перед их сбросом в водоемы [9, 11]. Особенно остро этот вопрос стоит в сфере нефте- и газодобычи. Формирование скважин в нефтегазовой отрасли сопровождается загрязнением окружающей среды буровыми растворами (БР), их отработанной или сточной частью, буровыми шламами и т. д. Отработанные БР накапливаются из-за длительности осажде-ния выбуренной чаще всего глинистой породы при отстаивании в шламовых амбарах.

Для очистки коллоидных суспензий используются различные методы разделения твердой и жидкой фаз, включая физические и химические методы. Существует несколько технологий, таких как электрокоагуляция, мембранная фильтрация, электроосмос и термомеханическое обезвоживание [12–15], однако эти методы энергоемки и имеют высокую стоимость [16]. Коагуляция/флокуляция является одним из наиболее часто используемых процессов для очистки воды и сточных вод, особенно для отделения взвешенных коллоидных частиц. Данный метод является высокоэффективным, не требует больших финансовых вложений и позволяет рационально использовать энергоресурсы в оптимальных количествах [17–20]. Ключевым принципом процессов коагуляции и флокуляции является снижение чистого отрицательного заряда частиц и стимулирование Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между ними [17]. Коагуляция направлена на дестабилизацию коллоидных частиц и образование микроагрегатов, а флокуляция – на дальнейшую агломерацию частиц и образование более крупных флокул [17]. Таким образом, образовавшиеся агрегаты оседают под действием силы тяжести, что приводит к образованию относительно прозрачного супернатанта. Для дестабилизации коллоидной суспензии используются различные химические вещества, включая соли металлов (коагулянты) и полиэлектролиты (флокулянты) [20]. Сульфат алюминия, а также хлориды железа и алюминия являются распространенными коагулянтами, однако их применение ограничено из-за низкой эффек-

тивности удаления, экологических и медицинских проблем, связанных с наличием остаточного металла в супернатанте и образованием токсичного осадка [18]. Поэтому постоянно ведется поиск экологических и экономичных альтернативных коагулянтов.

В последние годы использование полиэлектролитов в качестве флокулянтов стало распространенной практикой благодаря их эффективности в обработке коллоидных суспензий посредством мостикового механизма [17]. Флокуляция мелких коллоидных частиц с помощью полиэлектролитов, таких как полиакриламид (ПАА), может происходить по различным механизмам, включая адсорбцию и связывание полимера, нейтрализацию заряда, образование комплекса частица-поверхность и флокуляцию с обеднением, либо комбинацию этих механизмов [6, 21–24]. Для дестабилизации и разделения стабильной коллоидной суспензии буровых растворов чаще всего используют катионный полиакриламид (КПАА). Процесс дестабилизации с помощью КПАА осуществляется за счет адсорбции катионных полимерных цепей благодаря образованию водородных связей между поверхностью частиц и первичными амидными функциональными группами полимера. Таким образом, нейтрализация заряда становится основным механизмом, при котором КПАА локально изменяет заряд поверхности частиц [17]. Основная характеристика КПАА, ответственная за его функцию как дестабилизирующего агента, определяется наличием четвертичной аммониевой соли, несущей положительный заряд. Аналогичное справедливо и для дешевого низкомолекулярного флокулянта/коагулянта – хлорида алюминия ($AlCl_3$). Стоит также отметить, что свои флокулирующие свойства $AlCl_3$ проявляет лишь в значительно высоких концентрациях по отношению к глинистым суспензиям. В связи с этим его чаще используют в качестве загустителя и стабилизатора (свойство коагулянта) в индивидуальном виде или в составе смеси с неорганическими и высокомолекулярными реагентами [25–26]. Однако важно отметить, что потенциальная опасность указанных реагентов определяется содержанием мономеров, остатков исходных галогенпроизводных углеводородов, используемых при их синтезе, и других примесей. Поэтому при их применении требуются дополнительные стадии очистки. В связи с этим поиск более простых (с синтетической точки зрения), подходящих, эффективных и

экологически безопасных альтернатив традиционным коагулянтам/флокулянтам является актуальной задачей.

С этой точки зрения перспективными являются аминоэфирные полимеры, преимуществом которых является биоразлагаемость и нетоксичность. Данный класс соединений нашел широкое применение при производстве биологически активных веществ (БАВ) [27], полиуретанов [28–30], катализаторов и модификаторов [31], эмульгаторов обратных эмульсий [32–33], смягчителей тканей [34], а также в сфере микроэлектроники [35–40]. Однако их применение для очистки сточных вод, в частности, буровых растворов, ранее не рассматривалось.

В связи с этим целью данной работы заключалась в оценке флокулирующего действия новых реагентов, представляющих собой низкомолекулярные полимеры на основе солей аминоэфиров, на глинистые суспензии, а также подборе их оптимальной концентрации, обеспечивающей максимальную скорость седиментации.

2. Экспериментальная часть

В работе использовались следующее сырье и реактивы:

1) Бентонитовая глина с размером частиц в диапазоне 5–75 мкм.

2) Флокулянты/коагулянты в виде в виде низкомолекулярных полимеров на основе гидрохлоридов (АЭ-1) и гидробромидов (АЭ-2) аминоэфиров, которые были синтезированы на кафедре органической химии Воронежского государственного университета с применением реагентов марки ХЧ. Структура соединений доказана комплексом физико-химических методов, таких как:

– ЯМР 1H (спектры зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в $DMCO-d_6$ и внутренним стандартом Me_4Si);

– ВЭЖХ-МС (спектры записаны на хроматографе Agilent Infinity 1260 с МС интерфейсом Agilent 6230 TOF LC/MS. Условия разделения: подвижная фаза $MeCN/H_2O + 0.1\% FA$ (муравьиная кислота), элюирование градиентное, колонка – Poroshell 120 EC-C18 (4.6×50 мм, 2.7 мкм), термостат 23–28 °С, скорость потока 0.3–0.4 мл/мин. Ионизация – электроспрей (капилляр –3.5 кВ; фрагментор +191 В; OctRF +66 В – положительная полярность);

– Для исследования седиментационной устойчивости пользовались комбинированной методикой, основанной на работах Шкопа А. А.

[41] и Аверкиной Е. В. [42], которая состояла из следующих этапов:

1. **Приготовление бентонитовой суспензии (БС).** В колбу на 250 мл помещали 100 мл дистиллированной воды и стабилизатор глины (ChCl), концентрация которого составляла 0.2 % (об.). В полученный раствор вносили 1.7 г бентонитовой глины, колбу плотно закрывали пробкой и перемешивали на вибростоліке ВБ 1.1 (2 частоты вибрации 3000, 6000 мин⁻¹, регулятор амплитуды колебаний, вибрационная дуга, рабочий стол 185×135 мм) для равномерного распределения глины в объеме жидкости за счет диспергирования агломератов. Полученную смесь оставляли для набухания частиц глины на 24 часа. После выдержки колбу тщательно взбалтывали для получения устойчивой БС.

2. **Оценка скорости осаждения.** Полученную БС переносили в мерный цилиндр объемом 100 мл (диаметром 30 мм и высотой 230 мм) и добавляли определенное количество (0.1–0.6 % (об.)) раствора испытуемого реагента (АЭ-1 или АЭ-2) с различной концентрацией 40, 50, 60, 70 % (масс.). Диапазон концентраций реагентов был выбран на основе анализа имеющегося рынка близких по химическому строению флокулянтов/коагулянтов. После ввода порции реагента содержимое цилиндра перемешивали десятикратным медленным его опрокидыванием. Определяли промежуток времени, в течение которого граница раздела между осветленным слоем жидкости, предположительно не содержащим частиц глины, и уплотненным слоем суспензии проходит путь, соответствующий зоне свободного осаждения частиц. По полученным экспериментальным данным рассчитывали скорость осаждения флокул (V , мм/мин) ко времени прохождения флокулами этого пути. Первичные результаты эксперимента графически представляли собой точки в координатах «скорость оседания флокул V – количество введенного раствора-реагента N ». Каждая точка являлась усредненным значением результатов трех-четырёх опытов. Относительное отклонение экспериментальных данных от среднего значения не превышало 4.5 %.

Для оценки качества флокуляции БС (механической прочности агрегатов) после завершения осаждения флокул и измерения скорости осаждения V_1 повторно перемешивали образец механической мешалкой со скоростью 600 об/мин в течение 40 с в химическом стакане. Затем переносили содержимое обратно в мер-

ный цилиндр и определяли скорость осаждения взвешенных частиц в пробе (V_2 , мм/мин).

3) После каждого измерения скорости седиментации отбирали пробы для **контроля за размером образующихся частиц**. Для качественной оценки размеров формирующихся агломератов использовали микроскоп «Биомед-6», снабженный цифровой фотокамерой, при увеличении в 40 раз. Микроскоп оснащен объективом ахроматического типа 40×0.65, галогеновым осветителем с плавной регулировкой яркости.

4) **Измерения вязкости** испытуемых суспензий было произведено на вибровискозиметре SV-100A компании A&D. Принцип действия прибора основан на зависимости мощности, которая затрачивается на возбуждения вибрации двух тонких сенсорных пластинок с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм, от произведения динамической вязкости на плотность суспензии (ν). Измерения проводились при постоянной температуре 25 °С количеством не менее трех повторений. Стандартизация и калибровка прибора производилась по дистиллированной воде перед каждым новым измерением.

Для определения плотности БС и получаемых систем применяли пикнометрический метод. Полученные значения являлись усредненными результатами трех измерений, выполненных при постоянной температуре 25 °С.

5) **Определение кислотности среды** выполняли при помощи рН-метра «Иономер И-160 МИ». Рабочие условия применения прибора соответствуют значениям для приборов группы 2 по ГОСТ 22261-94. Прибор соответствует ТУ 4215-053-89650280-2009. Измерения проводились при постоянной температуре 25 °С, количеством не менее 3 повторений.

3. Результаты и обсуждение

С целью подбора флокулянта/коагулянта для БС с наилучшими флокулирующими показателями эксперименты осуществлялись в два этапа.

Первый этап заключался в сравнении скоростей седиментации в свободных условиях образцов БС, содержащих добавки реагентов АЭ-1 и АЭ-2.

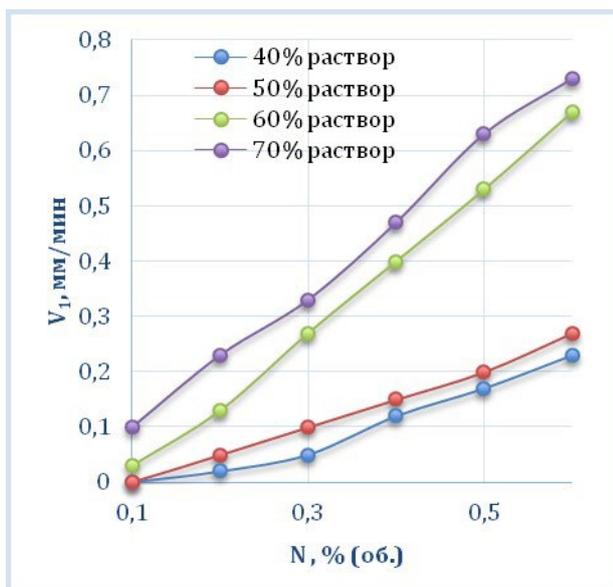
Второй этап экспериментов включал механическое воздействие на получаемые системы, имитирующее движение сфлокулированной суспензии от аппарата сгущения (отстойник) до аппарата обезвоживания (центрифуга или фильтр-пресс). Остаточная скорость осаждения V_2 после механического воздействия

характеризовала способность БС к седиментации, определяемую размером образовавшихся агрегатов, и, следовательно, прочность исходных флокул. Выявление оптимальной концентрации добавок производилось на основании построенной графической зависимости по аналогии с первым этапом.

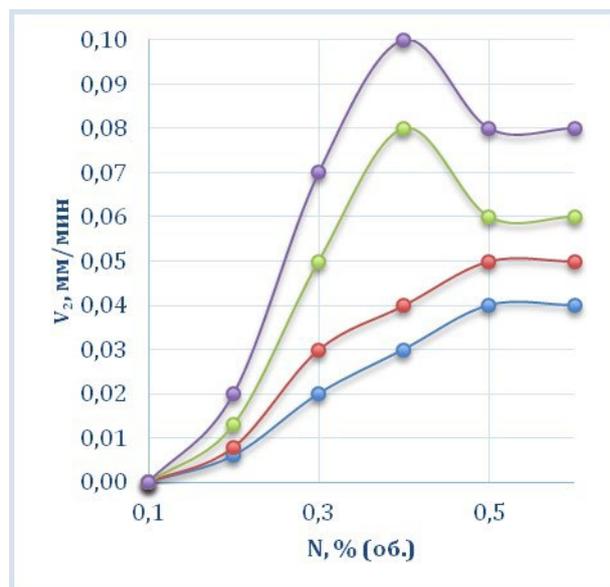
В процессе каждого испытания проводилась визуальная оценка структуры, стабильности, чистоты фильтрата БС, а также отделения воды. Помимо этого, анализировались вязкость, плот-

ность суспензии и pH дисперсионной среды, размер образующихся агрегатов.

Согласно данным, полученным при измерении скорости седиментации до механического воздействия (рис. 1а и 2а), добавки АЭ-1 и АЭ-2 обладают флокулирующим действием, вызывая протекание коагуляционно-седиментационных процессов. Максимальная скорость седиментации наблюдается при использовании 70 % (масс.) водного раствора флокулирующего агента в количестве 0.6 % (об.) и составляет

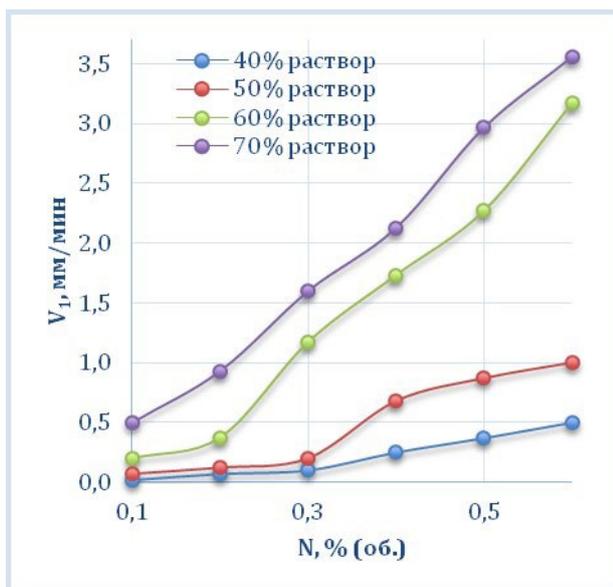


а

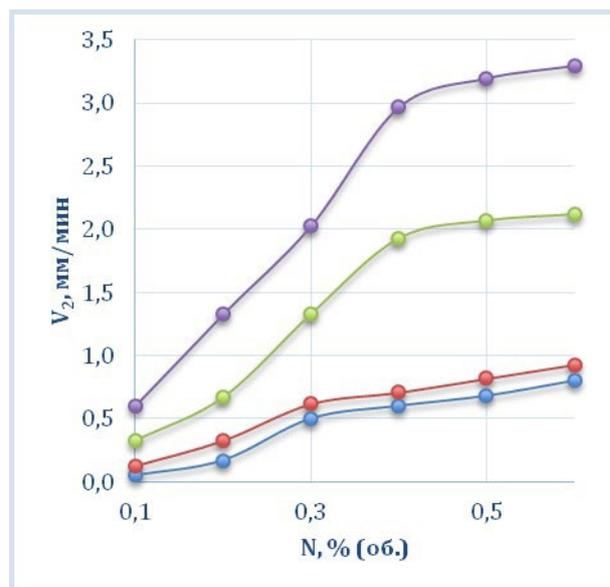


б

Рис. 1. Зависимость скорости осаждения флокул (V) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 до (а) и после (б) механического воздействия



а



б

Рис. 2. Зависимость скорости осаждения флокул (V) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-2 до (а) и после (б) механического воздействия

для АЭ-1 0.73 мм/мин, а для АЭ-2 3.56 мм/мин. При визуальной оценке отмечается образование агломератов для обеих добавок, но при введении АЭ-2 в БС практически сразу образуются гораздо более крупные агрегаты, а надосадочный слой становится прозрачным. С течением времени образующиеся флоккулы практически полностью оседают на дно мерного цилиндра. То есть реагент АЭ-2 при равных условиях в большей степени нарушает агрегативную и седиментационную устойчивость БС и, следовательно, обладает более выраженным флокулирующим действием, приводящим к ускорению седиментации. При введении АЭ-1 образование агломератов сопровождается загущением глинистой суспензии, при этом высота осветленного слоя после загущения уплотненного слоя суспензии практически не изменяется в течение нескольких дней. Вероятно, причиной загущения является структурообразование в уплотненном слое суспензии, в основе которого также лежат коагуляционно-флокуляционные процессы с участием вводимого реагента. Очевидно, что механизм этих процессов при введении исследуемых добавок несколько различается.

Практический интерес представляет изменение скорости осаждения сфлокулированной глины после механического воздействия на суспензию (рис. 1б и 2б), которое позволяет оценить прочность агрегатов, образовавшихся на первом этапе исследований. Остаточная скорость седиментации образцов БС, содержащих АЭ-1, значительно, практически на порядок, снижается (рис. 1). Нарушается практически линейная зависимость скорости осаждения от количества введенного реагента, что свидетельствует о переходе седиментации из свободных условий в стесненные. Разрушенные флоккулы визуально приобретают бесформенный вид. В отличие от первого этапа испытаний осветленная жидкость после повторной седиментации суспензии становится мутной, к этому приводит увеличение дисперсности системы, подвергшейся механическому воздействию, и появление коллоидных частиц, устойчивых к седиментации в силу своего небольшого размера.

Механическое воздействие на сфлокулированный образец БС, содержащий реагент АЭ-2, практически не приводит к изменению скорости повторного осаждения агломератов. Только при высоких концентрациях АЭ-2 скорость седиментации перестает зависеть от количества введенного реагента, что может быть связано с перехо-

дом процесса седиментации в уплотненном слое в стесненные условия. Следует отметить, что для всех БС с введенным АЭ-2 жидкость над уплотненным слоем остается прозрачной вне зависимости от механического воздействия.

Обнаруженное различие в протекании седиментационных процессов в БС при введении реагентов АЭ-1 и АЭ-2 до и после механического воздействия подтверждает предположения о различном механизме коагуляционно-флокуляционных процессов с участием данных добавок.

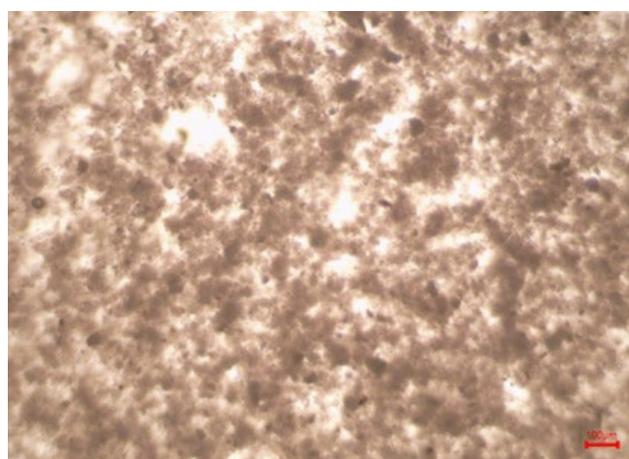
В дополнение к наблюдаемым закономерностям макроскопических процессов осаждения частиц, была проведена оценка размерных характеристик агломератов БС с помощью оптической микроскопии. На снимках, полученных с 40-кратным увеличением (рис. 3, 4) видно, что введение реагентов АЭ-1 и АЭ-2 в БС вызывает протекание процесса коагуляции, то есть слипания частиц глины с образованием агломератов (снимки Ф1). При использовании добавки АЭ-1 наблюдается структура с более равномерным распределением агломератов и включением воды в структурную сетку (рис. 3). Вероятно, введение добавки АЭ-1 приводит к образованию коагуляционной структуры с непрочными контактами через прослойки дисперсионной среды. Такие контакты легко разрушаются при механическом воздействии, что и показал снимок Ф2 (рис. 3). Наблюдаемый ранее загущающий эффект и некоторая седиментационная устойчивость уплотненного слоя суспензии возможны при закреплении молекул АЭ-1 на одной частице и формированию структурированных полиэлектролитных слоев аминоэфира в С1-форме.

При использовании в качестве флокулирующего агента добавки АЭ-2 происходит образование более крупных и прочных агрегатов, не разрушающихся при механическом воздействии (рис. 4). Скорее всего, при использовании АЭ-2 происходит образование некоторого количества фазовых контактов в результате снижения ионно-электростатического фактора устойчивости, обеспечиваемого отрицательным поверхностным зарядом частиц глины. Скоагулировавшие частицы могут также связываться за счет «мостичного» закрепления с помощью введенного реагента АЭ-2, а дисперсионная среда будет находиться в свободном состоянии в пространстве между агломератами.

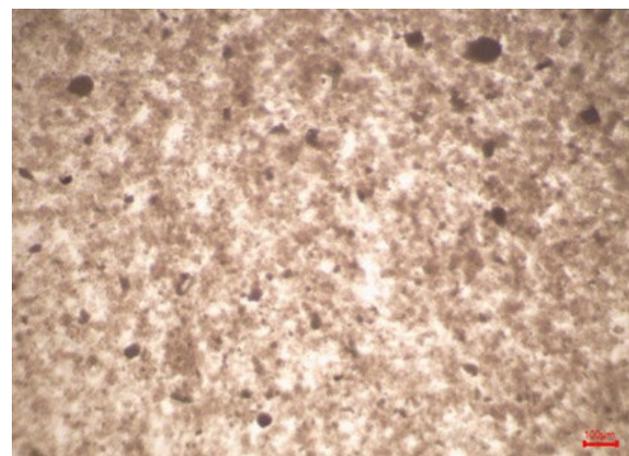
Вискозиметрические исследования подтвердили наблюдаемое визуально увеличение вязкости при увеличении концентрации АЭ-1 (рис. 5а)



а



б



в

Рис. 3. Вид БС без добавки (а), до (б) и после (в) механического воздействия при введении 40 % (масс.) раствора реагента АЭ-1 количестве 0.1 % (об.)

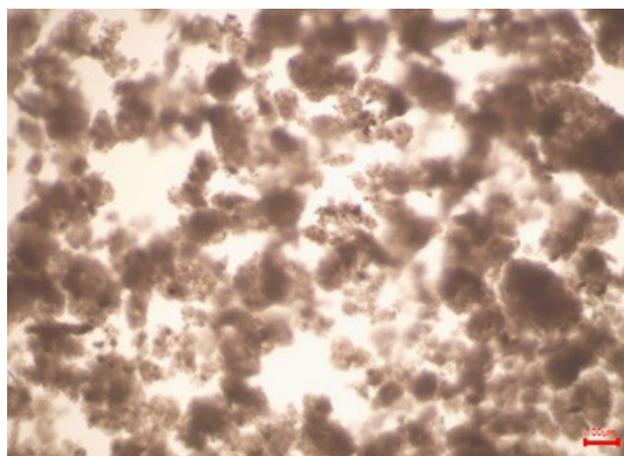
и снижение вязкости при увеличении концентрации АЭ-2 в БС (рис. 5б), связанное с формированием различных структур при протекании коагуляционно-флокуляционных процессов с участием исследуемых реагентов. Очевидно, что



а



б



в

Рис. 4. Вид БС без добавки (а), до (б) и после (в) механического воздействия при введении 60 % (масс.) раствора реагента АЭ-2 в количестве 0.4 % (об.)

определяющее влияние на эти процессы оказывают адсорбционные слои полиэлектролитов на основе гидрохлоридов (АЭ-1) и гидробромидов (АЭ-2) аминоэфиров, в которых Cl^- и Br^- выполняют роль противоионов двойного электриче-

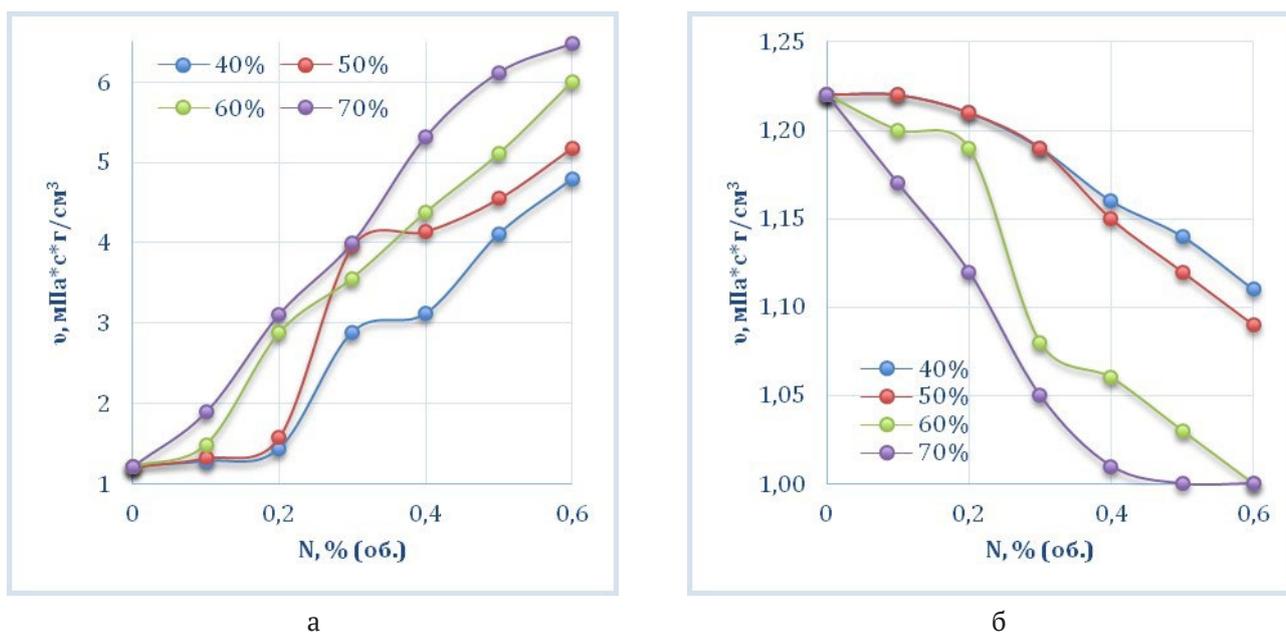


Рис. 5. Зависимость вязкости (ν) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 (а) и АЭ-2 (б)

ского слоя. Br^- обладает большим ионным радиусом по сравнению с Cl^- , меньшей степенью гидратации и более высокой адсорбционной способностью, и, следовательно, преимущественно будет находиться в плотной адсорбционной части двойного электрического слоя. Это приведет к уменьшению ξ -потенциала и, как следствие, снижению агрегативной устойчивости БС в результате образования достаточно прочных агрегатов – флокул. Поэтому олигомеры бромидов аминокэфиров (реагент АЭ-2) обладают ярко выраженными флокулирующими свойствами и могут быть использованы в качестве флокулянтов БС.

Cl^- -ион гидрохлоридов аминокэфиров (АЭ-1), обладающий большей подвижностью, участвует в основном в формировании диффузной части двойного электрического слоя, обеспечивая достаточно высокое значение ξ -потенциала, и поэтому будет выполнять роль стабилизатора и загустителя суспензии. Анизометричные (пластинчатые) частицы глины при введении АЭ-1 смогут взаимодействовать своими выступающими частями через прослойки воды, образуя непрочные коагуляционные контакты, легко разрушающиеся в результате механического воздействия. Формирование коагуляционной структуры (сетки), а также участие в этом процессе молекул воды (ее связывание), приводит к загущению суспензии и повышению ее седиментационной устойчивости. Способность АЭ-1 выполнять функцию загустителя может быть исполь-

зована при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважины при бурении.

Использование АЭ-1 может быть ограничено гидролизом солей аминокэфиров. Например, увеличение концентрации АЭ-1 в БС приводит к значительному снижению pH дисперсионной среды (рис. 6а). Данный параметр ограничивает использование АЭ-1, и оптимальными в качестве загустителей БС являются 40–50 % (масс.) водные растворы, вводимые в количествах, не превышающих 0.1 % (об.). Для АЭ-2 также наблюдается снижение pH, однако оно находится в допустимых пределах (рис. 6б).

Стоит также отметить, что независимо от наблюдаемых явлений, вязкости системы и pH плотность БС была неизменной и составляла 1.023 г/см³. Изменение физико-химических параметров после механического воздействия на БС было не существенным (в пределах 10⁻³).

4. Выводы

В результате проведенного исследования показано, что полученные нами соли аминокэфиров могут быть эффективно использованы в процессах обработки водно-глиняных суспензий. При этом природа используемого аниона оказывает существенное влияние на коагулирующую способность эфиров: хлориды аминокэфиров АЭ-1 могут быть использованы в виде 40–50 % (масс.) водных растворов, вводимых в количествах, не превышающих 0.1 % (об.) для сгущения глиняных суспензий. В тоже время водные растворы

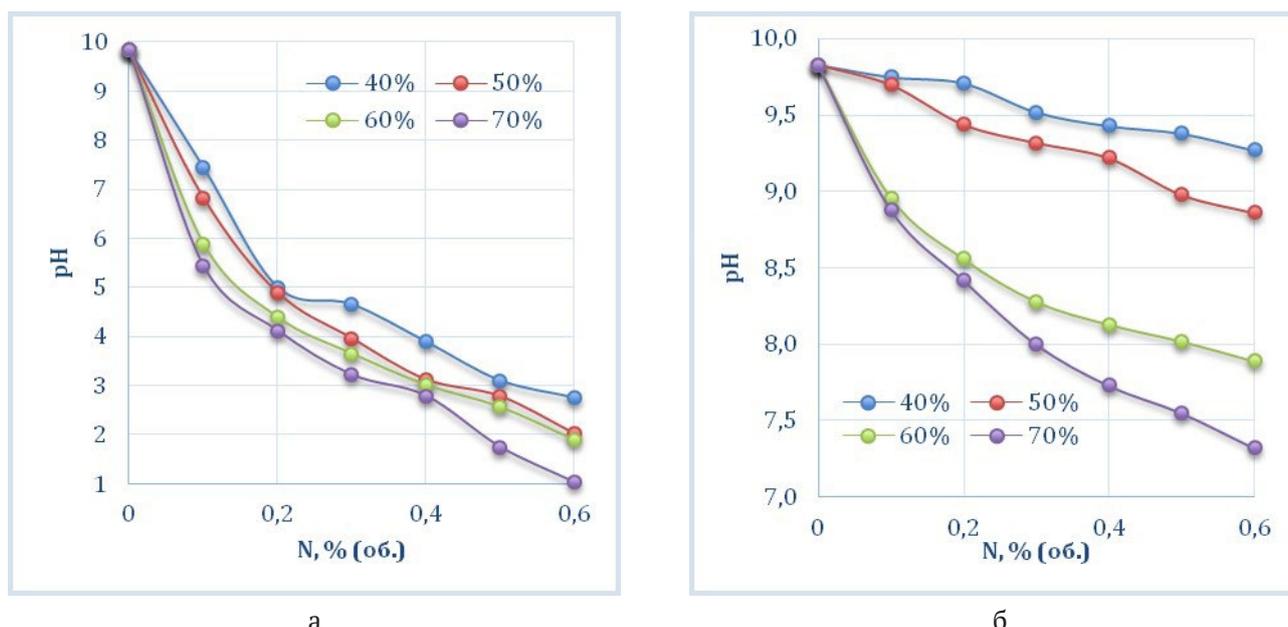


Рис. 6. Зависимость pH БС от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 (а) и АЭ-2 (б)

бромидов аминоэфиров АЭ-2 вводимые в бентонитовые суспензии в количестве 0.1–0.4 % (об.) независимо от концентрации способствуют улучшенной седиментации. На основании этого можно заключить, что полученные результаты позволяют рекомендовать использовать АЭ-1 в качестве загустителя при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважины при бурении, АЭ-2 – для флокуляции бентонитовых суспензий при нефтедобыче. При этом обе добавки характеризуются низким расходом, что делает их экономически привлекательными для практического использования.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Abu-Jdayil B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing*. 2011;98(3-4): 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.01.001>
2. Karnland O. *Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository*. Stockholm: Clay

Technology AB; Technical Report, SKB-TR-10-60, 2010. 25 p.

3. Duman O., Tunç S. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous Mesoporous Materials*. 2009;117(1-2): 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.007>

4. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill Education, Boston; 2003. 1819 p.

5. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Hussein I. A., Benamor A. Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions. *Chemical Engineering Journal*. 2017;311: 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.098>

6. Zhang B., Su H., Gu X., X. Huang. Wang H. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;436: 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.017>

7. Carlson L. *Bentonite Mineralogy*. Working Report. POSIVA OY, Finland. 2004. 189 p.

8. Karimi L., Salem A. The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011;17(1): 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.002>

9. Nasser M. S., Twaiq F. A., Onaizi S. A. Effect of polyelectrolytes on the degree of flocculation of papermaking suspensions. *Separation and Purification Technology*. 2013;103: 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.024>

10. Yousefi S. A., Nasser M. S., Hussein I. A., Benamor A., El-Naas M. H. Influence of polyelectrolyte structure and type on the degree of flocculation and rheological behavior of industrial MBR sludge. *Separation and Purification Technology*, 2020;233: 116001. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116001>
11. Chatterjee T., Chatterjee S., Woo S. H. Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer. *Chemical Engineering Journal*. 2009;148(2-3): 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.016>
12. Ghernaout D., Ghernaout B., Boucherit A. Effect of pH on electrocoagulation of bentonite suspensions in batch using iron electrodes. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2008;29(9): 1272–1275. <https://doi.org/10.1080/01932690701857483>
13. Hilal N., Ogunbiyi O. O., Al-Abri M. Neural network modeling for separation of bentonite in tubular ceramic membranes. *Desalination*. 2008;228(1-3): 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.006>
14. Ju S., Weber M. E., Mujumdar A. S. Electroosmotic dewatering of bentonite suspensions. *Separations Technology*. 1991;1(4): 214–221. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(91\)80016-s](https://doi.org/10.1016/0956-9618(91)80016-s)
15. Mahmoud A., Fernandez A., Chituchi T. M., Arlabosse P. Thermally assisted mechanical dewatering (TAMD) of suspensions of fine particles: Analysis of the influence of the operating conditions using the response surface methodology. *Chemosphere*. 2008;72(11): 1765–1773. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.075>
16. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Magzoub M., Benamor A., Hussein I. A., El-Naas M. H., Qiblawey H. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite-polyacrylamide dispersions. *Applied Clay Science*. 2018;158: 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.017>
17. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Hussein I., Benamor A., Onaizi S. A., Qiblawey H. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2017;187: 137–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.050>
18. Lee C. S., Robinson J., Chong M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014;92(6): 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
19. Lin J. L., Huang C., Chin C. J. M., Pan J. R. Coagulation dynamics of fractal flocs induced by enmeshment and electrostatic patch mechanisms. *Water Research*. 2008;42(17): 4457–4466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.043>
20. Barbot E., Dussouillez P., Bottero J. Y., Moulin P. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: Floc breakage and reformation. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1): 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.001>
21. Daifa M., Shmoeli E., Domb A. J. Enhanced flocculation activity of polyacrylamide-based flocculant for purification of industrial wastewater. *Polymers for Advanced Technologies*. 2019;30: 2636–2646. <https://doi.org/10.1002/pat.4730>
22. Ma J., Shi J., Ding L., ... Fu K. Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation. *Separation and Purification Technology*. 2018;197: 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.036>
23. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;103: 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.098>
24. Nasser M. S., James A. E. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolin suspensions. *Separation and Purification Technology*. 2006;52: 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005>
25. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESS) and their 186 applications. *Chemical Reviews*. 2014;114(21): 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
26. Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme R. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(21): 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
27. Шомуродов А. И., Махсумов А. Г., Исмаилов Б. М., Обидов Ш. Б. Синтез N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината и его физико-химические свойства. *Universum: химия и биология: электронный научный журнал*. 2021;6(84): 20–24. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.84.6.11856>
28. Давлетбаева И. М., Дулмаев С. Э., Сазонов О. О., Гумеров А. М., Давлетбаев Р. С., Валиллин Л. Р., Ибрагимов Р. Г. Полиуретаны на основе модифицированных аминоэфиров борной кислоты. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2020;62(4): 295–305. <https://doi.org/10.31857/S2308113920040038>
29. Низамов А. А., Мясников Г. В., Давлетбаев Р. С., ... Давлетбаева И. М. Полиуретановые гелевые электролиты на основе модифицированных фталевым ангидридом аминоэфиров орто-фосфорной кислоты. *Вестник технологического университета*. 2022;25(8): 121–125. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_8_121
30. Сазонов О. О., Закиров И. Н., Давлетбаев Р. С., Коробкина А. А., Сидорова М. И., Давлет-

баева И. М. Термочувствительные паропроницаемые полиуретаны на основе аминокэфиров ортофосфорной кислоты. *Вестник технологического университета*. 2021;22(1): 37–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44548999>

31. Давлетбаев Р. С., Емелина О. Ю., Давлетбаева И. М., Гумеров А. М. Комплексы аминокэфиров борной кислоты в качестве модификаторов полидиметилсилоксанов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;10: 120–122. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17788724>

32. Токунов В. И., Хейфец И. Б. *Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы*. М.: Недра. 1983. 167 с.

33. *Drilling.completion and workover fluids: справочник по буровым растворам*. Нефтегазовые технологии. 2008;11 (Приложение). 63 с.

34. Кейз Р. О., Тоуни К. Дж., Джефверт Д. Л. *Кватернизованные сложные эфиры МДЭА, обладающие большим содержанием сложного моноэфира в смесях с кватернизованными сложными эфирами ТЭА*. Патент РФ: № 2006100036/04. Оpubл. 27.06.2006, бюл. № 18. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2006100036A/ru>

35. Кузнецова Н. А., Чальцева Т. В., Норкина Р. Н., ... Королева Н. А. *Негативный фоторезист для «взрывной» фотолитографии*. Патент РФ: № 2017103195. Оpubл. 22.03.2018, бюл. № 9. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2648048C1/ru>

36. Lemaire P. C., Oldham C. J., Parsons G. N. Rapid visible color change and physical swelling during water exposure in triethanolamine-metalcone films formed by molecular layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2016;34(1): 01A134. <https://doi.org/10.1116/1.4937222>

37. Dutta S., Karak N. Synthesis. Characterization of poly(urethane amide) resins from nahar seed oil for surface coating applications. *Progress in Organic Coatings*. 2005;53(2): 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.02.003>

38. Ashraf S. M., Ahmad S., Riaz U. Development of novel conducting composites of linseed-oil-based poly(urethane amide) with nanostructured poly(1-naphthylamine). *Polymer International*. 2007;56(9): 1173–1181. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2265>

38. Yadav S., Zafar F., Hasnat A., Ahmad S. Poly(urethane fatty amide) resin from linseed oil — a renewable resource. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64(1): 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.006>

39. Lee C. S., Ooi T. L., Chuah C. H., Ahmad S. Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007;84: 1161–1167. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1150-5>

40. Palanisamy A., Rao. B. S., Mehazabeen S. Diethanolamides of castor oil as polyols for the development of water-blown polyurethane foam. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011;19: 698–705. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0316-2>

41. Шкоп А. А., Цейтлин М. А., Шестопапов А. В. Исследование путей интенсификации процесса обезвоживания полидисперсных суспензий. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016;6(10 (84)): 35–40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.86085>

42. Аверкина Е. В., Шакирова Э. В., Бутакова Л. А. Влияние реагентов-флокулянтов на параметры глинистых суспензий. *Науки о Земле и недропользование*. 2020;43(2): 230–241. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2020-43-2-230-241>

Информация об авторах

Вандышев Дмитрий Юрьевич, к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8606-458X>
francy_2007@mail.ru

Слепцова Ольга Валентиновна, к. х. н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-7467-275X>
slepts@gmail.com

Газин Владислав Юрьевич, магистр 2 г/о кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4000-6638>
gazin2000@gmail.com

Малютин Станислав Александрович, к. т. н., генеральный директор АО «Петрохим» (Белгород. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-0572-8545>
malyutin@petrohim.ru

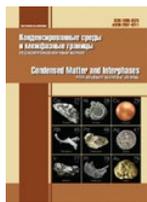
Малкин Наум Романович, главный технолог АО «Петрохим» (Белгород. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-9744-3044>
n.malkin@petrohim.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 07.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>**Ингибиторы хлоридной коррозии арматурной стали в бетоне на основе производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина****О. А. Козадеров[✉], Д. С. Шевцов, М. А. Потапов, И. Д. Зарцын, С. Н. Грушевская, А. А. Кружилин, Е. А. Ильина, К. А. Ткаченко, Х. С. Шихалиев***ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

Синтезированы производные солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина: 3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-октаноат аммония и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония. Структура молекул новых веществ надежно подтверждена с применением физических методов ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ.

С применением электрохимических методов исследования (вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия) и квантовохимического моделирования проведена оценка ингибирующего действия синтезированных веществ по отношению к арматурной стали марки 35ГС. Эксперименты проводили в водном экстракте из строительного раствора, имитирующем поровую жидкость бетона, в присутствии хлоридов в качестве активаторов питтинговой коррозии. Наиболее высокая степень защиты (до 71 %) прогнозируется для 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония при концентрации 2.0 г·дм⁻³. Для производных с алкильным радикалом наибольшая степень защиты составляет 41–46 % в диапазоне концентраций от 0.5 до 2.0 г·дм⁻³. При этом результаты потенциодинамических измерений и квантовохимического моделирования близки. Сравнительно невысокие значения степени защиты могут быть связаны с довольно высокой концентрацией хлоридов в модельном растворе (1.00 моль дм⁻³). Предполагается дальнейшее изучение эффективности полученных веществ в мелкозернистых бетонах. Такой подход позволит оценить влияние добавок на капиллярно-поровую структуру (проницаемость) бетона и содержание хлоридов.

Ключевые слова: арматурная сталь, железобетон, ингибиторы коррозии, хлориды, производные диметиламинопропиламина

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 22-23-01144, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01144/>

Для цитирования: Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С. Ингибиторы хлоридной коррозии арматурной стали в бетоне на основе производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 435–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

For citation: Kozaderov O. A., Shevtsov D. S., Potapov M. A., Zartsyn I. D., Grushevskaya S. N., Kruzhilin A. A., Ilyina E. A., Tkachenko K. A., Shikhaliev Kh. S. Inhibitors of chloride corrosion of reinforcement steel in concrete based on derivatives of salts of carboxylic acids and dimethylaminopropylamine. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 435–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Проектный срок службы железобетонных сооружений должен составлять не менее 50–100 лет в зависимости от области применения и конструктивных особенностей [1]. В процессе эксплуатации, особенно в условиях повышенной коррозионной активности среды, данный параметр может существенно снижаться, из-за чего первые разрушения возникают на ранних этапах эксплуатации [2]. Существует распространенная практика плано-предупредительных и капитальных ремонтов с применением специализированных мелкозернистых бетонов [3]. Данный подход зачастую затруднительно реализовать на практике, например, из-за непрерывности производственного цикла, когда отсутствует возможность вывести из эксплуатации отдельный участок, не остановив производство полностью. Учитывая, что для крупных производственных предприятий многочасовой простой приводит к колоссальным финансовым издержкам, многократно превышающим затраты на ремонт [4], актуальной задачей становится максимальное продление срока службы железобетонных конструкций.

Основной причиной их выхода из строя является коррозия арматуры, причем вклад процессов, обусловленных агрессивным действием хлоридов на сталь, составляет более 65 % [5]. Как следствие, в наибольшей степени хлоридной коррозии подвергаются конструкции вблизи морского побережья, транспортные сооружения и дороги с обработкой антиобледенительными реагентами, конструкции химических производств по выпуску минеральных удобрений и т. д. Защита от коррозии может быть обеспечена методами первичной и вторичной защиты железобетона [6]. При этом нанесение дополнительных покрытий, пропиток и иные мероприятия по вторичной защите увеличивают сроки и затраты на выполнение работ [7]. Несмотря на то, что в специфических средах (например, при воздействии агрессивных кислот), без вторичной защиты не обеспечивается необходимая стойкость [8], мероприятия по первичной защите, подразумевающие подбор оптимального состава бетонной смеси, в общем случае выглядят наиболее удобными с точки зрения реализации.

Для повышения коррозионной стойкости стальной арматуры в бетоне распространенным подходом является применение различных добавок, снижающих проницаемость бетона [9, 10], или ингибиторов коррозии [11, 12], которые одновре-

менно могут способствовать снижению скорости коррозии стали и влиять на физико-механические свойства бетона. Для ускоренного анализа их действия применяются различные модельные жидкие растворы: насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [13–16], его модификации, близкие по составу реальной поровой жидкости бетона, а также экстракты из цемента или измельченного бетона [17, 18]. Концентрация хлоридов (C_{Cl}), вводимых для активации процесса коррозии, варьируется в достаточно широких пределах: от 0.1 до 0.9 моль·дм⁻³ (5 % масс.). При этом можно говорить о влиянии данного параметра на степень защиты, которая тем ниже, чем выше концентрация хлоридов.

Стоит отметить, что эксперименты в водных модельных электролитах позволяют оценить только истинное ингибирующее действие исследуемого вещества на арматурную сталь. При использовании в реальных бетонах защитный эффект может как значительно увеличиться за счет уплотнения бетона (эффект пластификации), так и снизиться (за счет повышения проницаемости, воздухоовлечения и т. д.).

Задача поиска наиболее эффективных ингибиторов коррозии стальной арматурной стали в бетоне, подвергающегося действию хлоридов, является достаточно актуальной. В настоящее время широко исследуются различные классы неорганических (например, нитриты, хроматы, фосфаты и др. [16–18]), органических (например, амины и карбоновые кислоты [13, 19, 20], триазолы [21], соли бензойных кислот [22], гидрохинолин и пирокатехин [23], силоксаны [24] и т. д.), природных соединений [25, 26], а также композиции на их основе [27–29]. С учетом довольно высокого защитного действия карбоновых, в том числе длинноцепочечных, кислот по отношению к коррозии стальной арматуры в бетоне, научный и практический интерес представляет исследование ингибирующих свойств их производных.

Цель работы – синтез и оценка ингибирующего действия новых производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина по отношению к низкоуглеродистой арматурной стали в водном растворе, моделирующем среду бетона, в присутствии хлоридов.

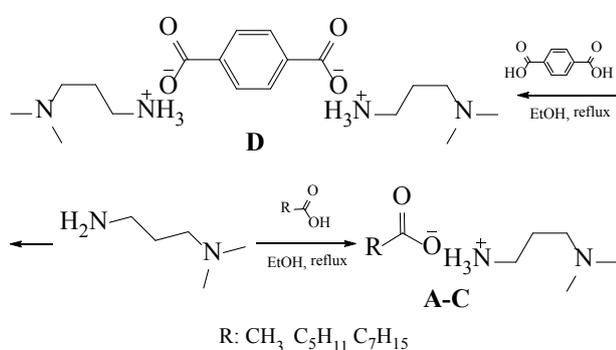
2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и анализ производных диметиламинопропиламина

В качестве потенциальных ингибиторов хлоридной коррозии стальной арматуры в бетоне железобетона, была получена серия аммоний-

ных солей диметиламинопропиламина с некоторыми карбоновыми кислотами (табл. 1), различающимися, в том числе, длиной углеводородного радикала. Все использованные реактивы приобретены в компании Acros Organics.

Синтез проводили по следующей методике: смесь 1 моль кислоты и 1 моль амина (2 моль при синтезе **d**) в 50 мл этилового спирта кипятили до полного растворения компонентов. Контроль за полнотой проведения реакции осуществляли по универсальному индикатору и с применением тонкослойной хроматографии. После завершения процесса нейтрализации полученный гомогенный раствор упаривали от растворителя на ротационном испарителе. Схема процесса представлена ниже:



Для анализа получаемых аммонийных солей использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения при электрораспылительной ионизации (ВЭЖХ-HRMS-ESI) в сочетании с УФ-детектированием. Устрой-

ство состояло из жидкостного хроматографа Agilent 1269 Infinity и времяпролетного масс-детектора высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS. Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Спектры ЯМР¹H регистрировали на спектрометре Bruker AV600 (600,13 МГц) в DMSO-d₆, внутренним стандартом был TMS. ИК-спектр записан на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с использованием приставки НПВО Platinum ATR (Bruker), оснащенной алмазной призмой, в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Результат получен путем усреднения 16 сканов.

Установлено, что в отсутствие катализаторов при кипячении в этиловом спирте эквимольных количеств диметиламинопропиламина и карбоновых кислот протекает реакция нейтрализации с практически количественными выходами соответствующих аммониевых солей. Это подтверждается данными LC/MS-спектрометрии, ЯМР¹H-, ИК-спектроскопии.

3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония (a). Выход 95 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 1.84–1.91 (m, 2H 1CH₂), 2.22 (s, 3H CH₃), 2.37–2.41 (s, 6H 2CH₃), 2.60–2.67 (m, 2H 1CH₂), 2.90–2.97 (m, 2H 1CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, *m/z*: 163.1162 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z* 163.1368 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония (b). Выход 96 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.89–0.90 (t, 3H CH₃), 1.20–1.23

Таблица 1. Список исследованных ингибиторов

Обозначение	Наименование	Формула
a	3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония	
b	3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония	
c	3-(диметиламино)пропил-1-октаноат аммония	
d	3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония	

(*m*, 6H 3CH₂), 1.85–1.90 (*m*, 2H 1CH₂), 2.35–2.43 (*s*, 8H 2CH₃+βCH₂), 2.61–2.65 (*m*, 2H 1CH₂), 2.91–2.92 (*m*, 2H 1CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, *m/z*: 218.1862 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 218.1994 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-октаоат аммония (**с**). Выход 94 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.87–0.91 (*t*, 3H CH₃), 1.19–1.86 (*m*, 14H 5CH₂+βCH₂+CH₂), 2.25–2.33 (*s*, 6H 2CH₃), 2.60–2.63 (*m*, 2H CH₂), 2.92–2.94 (*m*, 2H CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, *m/z*: 246.3154 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 246.2307 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (**д**). Выход 85 %, белое кристаллическое вещество, *mp* = 273–275 °С. ¹H ЯМР (δ): 1.84–1.91 (*m*, 4H 2CH₂), 2.41–2.45 (*m*, 12H 6CH₂), 2.64–2.71 (*m*, 4H 2CH₃), 2.90–2.97 (*m*, 4H 2CH₂), 7.92 (*d*, 4H, аром). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂), 500–600 (C-H аром). Найдено, *m/z*: 370.1290 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 370.2580 [M+H]⁺.

2.2. Оценка защитного действия

Для оценки защитного действия синтезированных соединений использовали комплекс электрохимических методов и квантовохимические расчеты.

Образцы низкоуглеродистой стали 35ГС прямоугольного сечения применяли в качестве рабочего электрода. Все поверхности, за исключением рабочей, армировали в эпоксидную смолу. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (х.с.э., потенциал +201 мВ относительно стандартного водородного электрода) размещали в отдельном сосуде, соединенном с электрохимической ячейкой электролитическим ключом на основе агар-агара, заполненным насыщенным раствором KNO₃. Потенциалы в работе приведены относительно х.с.э. Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

В качестве рабочего раствора применяли водный экстракт из порошка цемента (соотношение однократно дистиллированной воды и порошка цемента 1:10 по массе, экстракция в течение 24 ч с последующей фильтрацией, рН 12.5–13.0). Электрохимические измерения про-

водили в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными электродными пространствами при температуре 23±3 °С в условиях естественной аэрации, в присутствии активирующей добавки NaCl с концентрацией 1.00 моль·дм⁻³ (контрольный эксперимент), а также при добавлении исследуемых веществ.

Рабочий стальной электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали химически чистым изопропиловым спиртом. Плотность тока *i* рассчитывали делением регистрируемой силы тока *I* на геометрическую площадь рабочего электрода (2.25 см²).

Плотность тока коррозии (*i*_{cor}) определяли методом поляризационного сопротивления (PR) по Ф. Мансфельду [30]. После установления стационарного значения потенциала свободной коррозии (*E*_{cor}) в течение 30 минут регистрировали поляризационную кривую с помощью потенциостата IPC-Pro в потенциодинамическом режиме (скорость сканирования потенциала 0.2 мВ·с⁻¹) в диапазоне от *E*_{cor}–30 мВ до *E*_{cor}+30 мВ.

Способность исследуемых веществ снижать скорость коррозии оценивали по величине степени защиты, которую рассчитывали по формуле:

$$Z_i = \frac{i_{\text{cor},0} - i_{\text{cor},\text{inh}}}{i_{\text{cor},0}} \cdot 100 \%,$$

где *i*_{cor,0} и *i*_{cor,inh} – плотности тока коррозии в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

Спектры электрохимического импеданса регистрировали с помощью потенциостата IPC-Pro с приставкой FRA-2 для анализа частотного отклика. После установления стационарного значения *E*_{cor} (в течение примерно 30 мин) регистрировали частотную зависимость в диапазоне от 0.01 Гц до 50 кГц в бестоковом режиме. Анализ частотной зависимости, подбор эквивалентной схемы и определение номинальных значений ее компонентов проводили в программном пакете DCS. Результаты представляли в виде диаграмм Найквиста. Эффективность ингибирования (η_{inh}) рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{inh}} = \left(1 - \frac{R_{p,0}}{R_{p,\text{inh}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где *R*_{p,0} и *R*_{p,inh} – поляризационное сопротивление в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

Оптимизация геометрии молекул исследуемых ингибиторов проводилась в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP с базисом 6-311+G(d,p) в пакете Gaussian 09. Оптимизированная геометрия молекул характеризуется отсутствием отрицательных частот колебаний и, следовательно, отвечает минимальному значению на поверхности потенциальной энергии. Кроме того, чтобы найти пять самых низких электронных возбуждений, были выполнены расчеты TDDFT (time-dependent density functional theory) для оптимизированной геометрии. Энергии граничных молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO) использованы для прогнозирования эффективности ингибирования молекул. В рамках ограничения теоремы Купманса они задаются следующими формулами:

$$-E_{\text{НОМО}} = IP \text{ и } -E_{\text{LUMO}} = EA.$$

Здесь IP – потенциал ионизации, EA – сродство к электрону. Ингибирующий эффект оценивали по значениям химической жесткости:

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

и мягкости:

$$\sigma = \frac{1}{\eta}.$$

3. Результаты и обсуждение

3.1. Потенциодинамические измерения

Вещество **a** не оказывает значительного влияния на потенциал свободной коррозии низкоуглеродистой стали в присутствии хлоридов во

всем исследованном диапазоне концентраций (с учетом точности определения) (табл. 2). Введение же веществ **b-d** смещает E_{cor} в область положительных значений на 35–80 мВ, что свидетельствует о преимущественном влиянии на анодную парциальную реакцию окисления металла [31]. Это также подтверждается при сравнении начальных участков поляризационных кривых (ПК). Так, для веществ **a, b** катодные участки ПК для всех концентраций ингибитора C_{inh} практически совпадают с контрольной. На анодных же участках при $C_{\text{inh}} \geq 1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ наблюдается монотонное снижение плотности тока при заданном значении электродного потенциала (рис. 1а). Для вещества **b** монотонное уменьшение i на анодных участках ПК фиксируется при $C_{\text{inh}} \geq 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (рис. 1б).

Введение вещества **c** во всех случаях снижает плотность тока как на катодных, так и анодных участках ПК относительно контрольного эксперимента (рис. 1в). В присутствии хлоридов в концентрациях $C_{\text{inh}} = 0.5$ и $1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ катодные участки не различимы, тогда как плотность тока на анодных участках ниже при $C_{\text{inh}} = 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Наименьшие значения i получены при $C_{\text{inh}} = 2.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Для добавки **d** при увеличении C_{inh} плотность анодного тока монотонно снижается, в то время как катодная ветвь поляризационной кривой ниже только при $C_{\text{inh}} = 1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Результаты расчетов электрохимических параметров по методу поляризационного сопротивления представлены в табл. 2 и согласуются с данными анализа поляризационных кривых. В общем случае имеет место повышение степени защиты при увеличении концентрации вещества (исключение составляет **c**). Для веществ

Таблица 2. Кинетические параметры низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl в присутствии производных диметиламинопропиламина

Ингибитор	$C_{\text{inh}}, \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$	$E_{\text{cor}}, \text{ мВ}$	$R_p', \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$	$b_a, \text{ мВ}$	$b_c, \text{ мВ}$	$B, \text{ мВ}$	$i_{\text{cor}}, \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$	$Z_i, \%$
контрольный	–	–451	9.21	64.3	63.0	31.8	3.44±0.36	–
a	0.5	–439	8.49	59.9	59.9	30.0	3.52±0.28	–2
	1.0	–453	10.56	53.4	40.4	23.0	2.20±0.30	36
	2.0	–458	10.97	50.4	35.2	20.7	1.92±0.25	44
b	0.5	–414	9.60	65.6	38.2	24.2	2.54±0.28	26
	1.0	–410	11.80	64.7	33.9	22.3	1.87±0.13	46
c	0.5	–374	13.27	65.6	46.5	27.2	2.05±0.19	41
	1.0	–370	12.03	78.2	55.1	32.4	2.71±0.22	21
	2.0	–401	14.08	86.4	49.5	31.5	2.22±0.10	36
d	0.5	–398	12.13	51.2	35.2	20.9	1.73±0.21	50
	1.0	–405	17.44	46.0	27.4	17.2	0.99±0.09	71

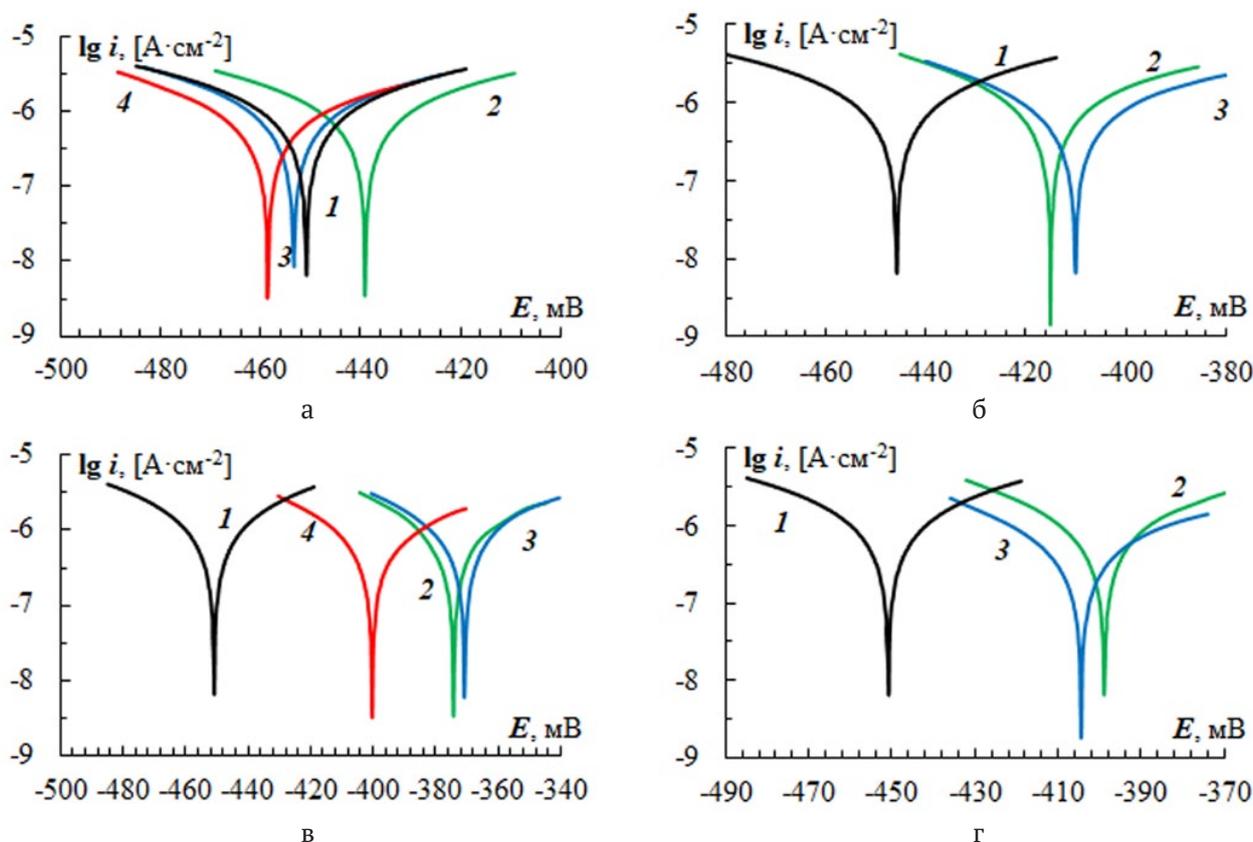


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl без ингибитора (1) и в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (г) с C_{inh} : 0.5 (2), 1.0 (3) и 2.0 г·дм⁻³ (4)

a-c значение Z_i достигает 41–46 %. Наиболее эффективным ингибитором по критерию плотности тока коррозии по методу поляризационного сопротивления является вещество **d** с показателем 71 % при $C_{inh} = 2.0$ г·дм⁻³.

3.2. Спектроскопия электрохимического импеданса

Диаграммы Найквиста для контрольных экспериментов и в присутствии исследуемых веществ имеют одинаковую форму, состоящую из искаженной полуокружности изменяющегося диаметра и линейного участка в области низких частот (рис. 2).

Диаграммы удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 3. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

В ряду веществ **a-b** при увеличении длины алкильного радикала с C1 до C5 получено увеличение степени защиты от 9.4 до 19.9 % при $C_{inh} = 1.0$ г·дм⁻³. При дальнейшем увеличении алкильного фрагмента до C7 в диапазоне C_{inh} от

0.5 до 1.0 г·дм⁻³ не фиксируется ингибирующее действие. Однако при $C_{inh} = 2.0$ г·дм⁻³ наблюдается степень защиты более 35 %. Для вещества **d** по данным результатам EIS не выявлено влияния концентрации добавки на степень защиты. Значение Z_i стремится к 20 %.

3.3. Квантовохимические расчеты

Минимальные значения разности энергий высшей заполненной и низшей свободной орбиталей, а также абсолютной жесткости обнаружены для соединения **d** (табл. 4). Соединения **a-c** характеризуются более высокими значениями этих характеристик. Очевидно, значение мягкости в случае **d** максимально, а значит можно ожидать проявления высокой способности к адсорбции и проявлению ингибирующего действия для этого соединения. Для **a-c**, скорее всего, можно ожидать умеренного ингибирующего эффекта в присутствии таких веществ.

На рис. 4 представлена сравнительная зависимость критериев ингибирующей активности исследуемых веществ при максимальных кон-

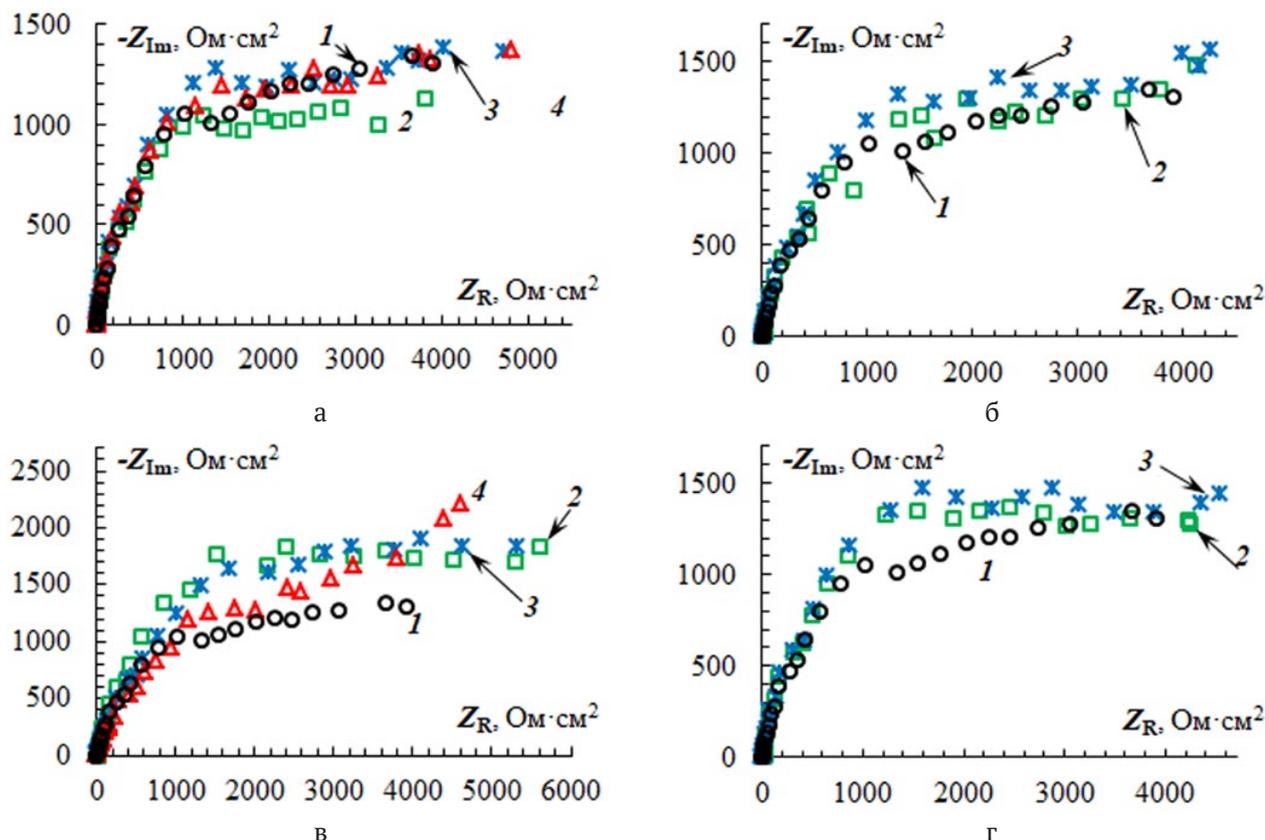


Рис. 2. Диаграммы Найквиста низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl без ингибитора (1) и в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (г) с C_{inh} : 0.5 (2), 1.0 (3) и 2.0 г·дм⁻³ (4)

Таблица 3. Результаты подбора элементов эквивалентной схемы низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl в присутствии производных диметиламинопропиламина

Ингибитор	C_{inh} , г·дм ⁻³	Элемент эквивалентной схемы					η_{inh} , %
		R_{Ω} , Ом·см ²	R_p , Ом·см ²	CPE_T , мкФ·см ⁻²	CPE_{Φ}	BW , Ом·см ² ·с ^{-0.5}	
контрольный	–	5.0±0.7	2.9±0.3	9.3±1.2	0.79±0.04	523±55	–
а	0.5	7.8±2.5	3.1±0.3	9.0±0.9	0.77±0.01	510±58	5.3
	1.0	5.4±0.5	3.22±0.11	8.2±0.3	0.80±0.02	601±77	9.4
	2.0	5.6±0.5	3.3±1.2	8.6±0.6	0.77±0.02	442±45	13.7
б	0.5	5.6±0.9	3.2±0.3	9.1±1.3	0.77±0.03	496±57	7.5
	1.0	5.8±0.8	3.6±0.3	9.0±0.7	0.79±0.02	514±47	19.9
с	0.5	6.7±0.6	2.5±0.2	13.6±1.9	0.74±0.01	498±52	-14.6
	1.0	14.7±2.2	2.63±0.6	9.8±0.5	0.76±0.02	789±66	-10.7
	2.0	8.7±1.2	4.5±0.7	10.9±1.1	0.65±0.05	752±74	35.6
д	0.5	6.6±1.5	3.6±0.3	8.3±0.5	0.79±0.03	493±34	19.8
	1.0	5.0±0.1	3.6±0.4	7.9±0.9	0.79±0.03	507±42	19.6

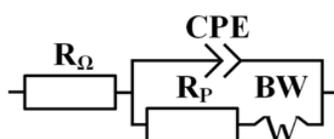


Рис. 3. Эквивалентная схема для анализа спектров электрохимического импеданса

Таблица 4. Значения квантовохимических параметров (в эВ) для базиса V3LYP/6-31G(d,p)

Ингибитор	E_{HOMO} , эВ	E_{LUMO} , эВ	HLG , эВ	IP , эВ	EA , эВ	η , эВ	σ , эВ ⁻¹
a	-6.1264	-0.1137	6.0126	6.1264	0.1137	3.0063	0.3326
b	-6.1233	-0.4133	5.7100	6.1233	0.4133	2.8550	0.3502
c	-6.1209	-0.1037	6.0173	6.1209	0.1037	3.0086	0.3324
d	-6.1290	-1.8460	4.2830	6.1290	1.8460	2.1415	0.4669

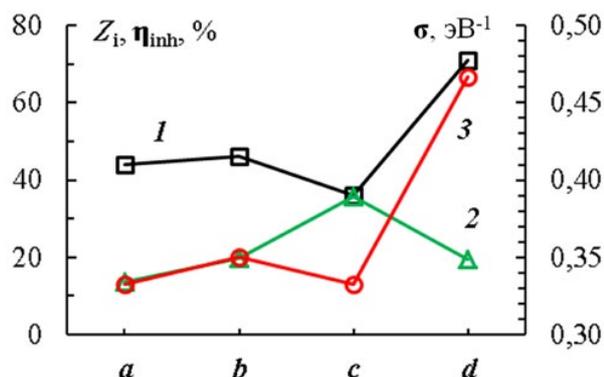


Рис. 4. Степень защиты Z_i (1), эффективность ингибирования η_{inh} (2) при максимальных из исследованных концентраций и мягкость σ (3) в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония (г)

центрациях. Результаты оценки степени защиты по методу поляризационного сопротивления и мягкости по квантовохимическим расчетам изменяются симбатно. Эффективность ингибирования по методу EIS для веществ в общем случае ниже, чем по методу PR, но тренд в ряду веществ **a-c** совпадает.

В целом изученные вещества при наибольших концентрациях (1.0–2.0 г·дм⁻³) можно характеризовать как ингибиторы со средней степенью защиты. Однако стоит отметить, что эксперименты проводили в модельных жидких средах и при высокой концентрации хлоридов $C_{Cl} = 1.00$ моль·дм⁻³. При введении веществ в качестве добавок на стадии изготовления бетонной смеси можно ожидать дополнительное влияние на реологические свойства раствора и физико-механические характеристики затвердевшего бетона. При снижении проницаемости замедляется скорость проникновения агрессивных веществ через бетонное покрытие к арматурной стали, что может обеспечивать увеличение защитного эффекта. Проведение экспериментов непосредственно на образцах мелкозернистого

бетона является следующим этапом настоящего исследования.

4. Выводы

Осуществлен синтез и подтверждена структура производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина: 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония.

С применением электрохимических и квантовохимических методов исследования оценена способность синтезированных соединений к ингибированию процесса коррозии арматурной стали в растворе, моделирующем поровую жидкость бетона в присутствии хлоридов. В целом наблюдается удовлетворительное соответствие результатов поляризационных измерений, спектроскопии импеданса и квантовохимических расчетов. Наиболее высокая степень защиты (до 71 %) прогнозируется для 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония при концентрации 2.0 г·дм⁻³. Для производных с алкильным радикалом наибольшая степень защиты составляет 41–46 % в диапазоне концентраций от 0.5 до 2.0 г·дм⁻³.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Карапетов Е. С., Шестовицкий Д. А. Прогноз срока службы железобетонных мостов на основе модели процесса карбонизации защитного покрытия. *Известия Петербургского университета путей сообщения*. 2016;1: 14–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25776212>
2. Samples L. M., Ramirez J. A. *Methods of corrosion protection and durability of concrete bridge decks rein-*

forced with epoxy-coated bars – Phase I. FHWA/IN/JTPR-98/15 Final Report – West Lafayette. Indiana: Purdue University; 1999. 258 p. <https://doi.org/10.5703/1288284313268>

3. Morgan D. R. Compatibility of concrete repair materials and systems. *Construction and Building Materials*. 1996;10(1): 57-67. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00060-7)

4. Kulinkovich E. D., Nasir M. O. Improving the efficiency of repair-technical service of production by using the concept of total productive maintenance. In: *Research and development in the field of mechanical engineering, energy and management: materials of the XVIII International Scientific and Technical conf. of students, postgraduates and young scientists*. Gomel: 2018. p. 406-409. (in Belarus).

5. Osterminski K. *Zur voll-probabilistischen Modellierung der Korrosion von Stahl in Beton: Ein Beitrag zur Dauerhaftigkeitsbemessung von Stahlbetonbauteilen*: Diss. ... Dr.-Ing., München, 2013. 211 p. Режим доступа: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1164926/1164926.pdf>

6. Falikman V. R., Rozentahl N. K., Stepanova V. F. New Russian norms and codes on protection of building structures against corrosion. In: *High Tech Concrete: Where Technology and Engineering Meet: Proceedings of the 2017 fib Symposium, held in Maastricht*. Netherlands: 2017. pp. 2135–2143. https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2_244

7. Drochytka R., Ledl M., Bydzovsky J., Zizkova N., Bester J. Use of secondary crystallization and fly ash in waterproofing materials to increase concrete resistance to aggressive gases and liquids. *Advances in Civil Engineering*. 2019; 1–12. <https://doi.org/10.1155/2019/7530325>

8. Møller V. B., Dam-Johansen K., Frankær S. M., Kiil S. Acid-resistant organic coatings for the chemical industry: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017;14(2): 279–306. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9905-2>

9. Sharma R., Jang J. G., Bansal P. P. A comprehensive review on effects of mineral admixtures and fibers on engineering properties of ultra-high-performance concrete. *Journal of Building Engineering*. 2022;45: 103314. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103314>

10. Ban C. C., Khalaf M. A., Ramli M., ... Ameri F. Modern heavyweight concrete shielding: Principles, industrial applications and future challenges; review. *Journal of Building Engineering*. 2021;39: 102290. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102290>

11. Fedrizzi L., Azzolini F., Bonora P. L. The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides. *Cement and Concrete Research*. 2005;35(3): 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.018>

12. Shevtsov D. S., Zartsyn I. D., ... Kozaderov O. A. Evaluation of the efficiency of the Master Life CI 222

organic corrosion inhibitor additive for the protection of steel reinforcement bars in concrete. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(4): 1583–1592. <https://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-10>

13. Gonzalez J. A., Otero E., Feliu S., López W. Initial steps of corrosion in the steel/Ca(OH)₂ + Cl⁻ system: the role of heterogeneities on the steel surface and oxygen supply. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(1): 33–40. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90132-S](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90132-S)

14. Xu Y., He L., Yang L., Wang X., Huang Y. Electrochemical study of steel corrosion in saturated calcium hydroxide solution with chloride ions and sulfate ions. *Corrosion*. 2018;74(10): 1063–1082. <https://doi.org/10.5006/2634>

15. Vedalakshmi R., Manoharan S. P., Song H. W. Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2777–2789. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.014>

16. Bertolini L., Bolzoni F., Gastaldi M. Effects of cathodic prevention on the chloride threshold for steel corrosion in concrete. *Electrochimica Acta*. 2009;54(5): 1452–1463. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.033>

17. Schieß P., Mayer T. F., Osterminski K. Influence of the chromate content in cement on the corrosion behaviour of steel in concrete. *Materials and Corrosion*. 2008;59(2): 115–121. <https://doi.org/10.1002/maco.200804160>

18. Yohai L., Vázquez M., Valcarce M. B. Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*. 2013;102: 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.180>

19. Ormellese M., Lazzari L., Goidanich S., Fumagalli G., Brenna A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*. 2009;51(12): 2959–2968. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.018>

20. Sagoe-Crentsil K. K., Yilmaz V. T., Glasser F. P. Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(6): 1380–1388. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90075-K](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90075-K)

21. Genesca J., Mendozab J., Duranb R. Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing. In: *XV International Corrosion Congress Manuscript submitted for publication, Metallurgical Engineering*. Mexico: 2002. 17 p.

22. Андреев Н. Н., Старовойтова Е. В., Лебедева Н. А. Ингибирование коррозии стали солями бензойной кислоты в растворах гидроксида кальция. *Коррозия: материалы, защита*. 2007;5: 29–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=hexspe>

23. Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., Andreev N. N., Vesely S. S. Effect of hydroquinone and pyrocatechin on the corrosion and electrochemical behavior of steel in a model concrete pore liquid. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2019;8(3): 560–572. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-7>

24. Holmes N., O'Brien R., Basheer P. A. M. Engineering performance of a new siloxane-based corrosion inhibitor. *Materials and Structures*. 2014;47(9): 1531–1543. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0133-2>

25. Zomorodian A., Behnood A. Review of corrosion inhibitors in reinforced concrete: conventional and green materials. *Buildings*. 2023;13(5): 1170. <https://doi.org/10.3390/buildings13051170>

26. Raja P. B., Ghoreishiamiri S., Ismail M. Natural corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete – a review. *Surface Review and Letters*. 2015;22(3): 1550040. <https://doi.org/10.1142/S0218625X15500407>

27. Andreev N. N., Gedvillo I. A., Bulgakov D. S., Zhmakina A. S., Vesely S. S. On penetration of IF-KhAN-80 migrating corrosion inhibitor into cement stone. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(4): 238–245. <http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245>

28. Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., Andreev N. N., Vesely S. S. Protection of rusted reinforcing steel in concrete by IFKhAN-85 inhibitor. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020;9(2): 562–570. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-11>

29. Bolzoni F., Brenna A., Ormellese M. Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*. 2022;154: 106719. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719>

30. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>

31. Nam N. D., Van Hien P., Hoai N. T., Thu V. T. H. A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018;91: 556–569. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.007>

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Шевцов Дмитрий Сергеевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
shevtsov@chem.vsu.ru

Потапов Михаил Андреевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1795-7605>
amidines@mail.ru

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7161-9754>
zar-vrn@mail.ru

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>
sg@chem.vsu.ru

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
kruzhilin.alexey@gmail.com

Ильина Евгения Алексеевна, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

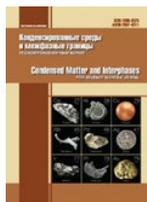
Ткаченко Кирилл Александрович, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-4971-8921>
bioshinf1912@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023; одобрена после рецензирования 12.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11396>

Оценка ингибирующего действия некоторых производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот по отношению к питтинговой коррозии арматурной стали в бетоне

О. А. Козадеров[✉], Д. С. Шевцов, М. А. Потапов, И. Д. Зарцын, С. Н. Грушевская, А. А. Кружилин, Е. А. Ильина, К. А. Ткаченко, Х. С. Шихалиев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Синтезированы производные солей длинноцепочечных карбоновых кислот и диметиламинопропиламина, в том числе близких по составу с растительными маслами.

Структура молекул новых веществ надежно подтверждена с применением физических методов ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ. С применением вольтамперометрии проведена оценка ингибирующего действия синтезированных веществ по отношению к арматурной стали марки 35ГС. Эксперименты проводили в водном экстракте из строительного раствора, имитирующем поровую жидкость бетона, в присутствии хлоридов в качестве активаторов питтинговой коррозии, а также в образцах мелкозернистого бетона при периодическом погружении в хлоридный раствор. Обнаружено, что 3-(диметиламино)пропил-1-аммония стеарат не проявляет ингибирующего действия. Введение же солей жирных кислот кокосового и подсолнечного масел увеличивает антикоррозионные свойства. Степень защиты составляет 40-44 % в водных растворах и 30-32 % - для бетонных образцов.

Установлено увеличение времени до начала коррозии в бетонных образцах в 1.75 раза по сравнению с контрольным составом без добавок.

Ключевые слова: арматурная сталь, железобетон, ингибиторы коррозии, хлориды, соли длинноцепочечных карбоновых кислот

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-23-01144, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01144/>

Для цитирования: Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С. Оценка ингибирующего действия некоторых производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот по отношению к питтинговой коррозии арматурной стали в бетоне. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 445–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11396>

For citation: Kozaderov O. A., Shevtsov D. S., Potapov M. A., Zartsyn I. D., Grushevskaya S. N., Kruzhilin A. A., Ilina E. A., Tkachenko K. A., Shikhaliev Kh. S. Оценка ингибирующего действия некоторых производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот по отношению к питтинговой коррозии арматурной стали в бетоне. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 445–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11396>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С., 2023



1. Введение

Железобетон широко применяется при строительстве промышленных и гражданских объектов (транспортные сооружения, градирни АЭС, дамбы, причалы и т. д.). Коррозия арматурной стали является основной причиной выхода из строя железобетонных конструкций [1]. Наиболее распространенной и опасной с точки зрения эксплуатации является коррозия, вызванная действием хлоридов [2], которые содержатся в большом количестве в морской воде и солях-антиобледенителях. Опасность заключается в локальном характере деградации стали (питтинги, язвы), которая в относительно короткий период времени может привести к разрушению конструкции, поскольку выявить локальные поражения традиционными методами мониторинга (например, при визуальном осмотре) весьма затруднительно.

Мероприятия по первичной защите от коррозии железобетона на стадии изготовления включают в себя подбор оптимального его состава [3], а для повышения коррозионной стойкости арматурной стали зачастую применяют добавки-ингибиторы [4]. При этом вопрос экологической нагрузки при их использовании сохраняет свою актуальность. Неоднократно [5, 6] упоминалось о негативном воздействии на среду нитритов, хроматов, бензотриазола, несмотря на довольно высокие защитные свойства [7–10]. Для решения данной проблемы предлагаются к использованию так называемые «зеленые» ингибиторы коррозии [11]. Преимущественно они представляют собой экстракты продуктов растительного происхождения: листья и стебли [12–14], плоды [15], отходы продуктов переработки [16, 17]. Подразумевается, что входящие в состав экстракта компоненты имеют естественное происхождение и разлагаются при попадании в окружающую среду без нанесения вреда. Представленные в опубликованных работах результаты убедительно доказывают перспективность применения некоторых экстрактов в качестве ингибиторов в кислотных, нейтральных и щелочных средах, которые обеспечивают степень защиты более 80–90 %.

Развитием такого подхода при поиске новых ингибиторов коррозии является модификация продуктов крупнотоннажного производства (растительные масла: подсолнечное, кокосовое; отходы пищевых и промышленных производств и т. д.) путем одностадийного органического синтеза [18]. При этом решается вопрос рациональной утилизации отходов (или снижения затрат от

применения недорогих компонентов) и достигается повышение защитных свойств, растворимости или иных характеристик за счет введения соответствующих функциональных групп. Известны примеры модификации соевого, пальмового и касторового масел имидазолинами [19] со значениями степени защиты более 80 % низкоуглеродистой стали в 1М HCl. При этом отмечено более выраженное защитное действие относительно производных на основе индивидуальных карбоновых кислот с длиной алкильного радикала C12, C18 (степень защиты от 60 %). В работе [20] исследовали производные кукурузного, соевого, подсолнечного масел и говяжьего жира с ди- и триэтаноломином для стали в кислой среде, моделирующей условия бурового раствора при нефтедобыче. В большинстве исследованных комбинаций были получены защитные эффекты до 40–50 % (для нескольких комбинаций до 80 %). Примеры результатов с различным ингибирующим эффектом позволяют исследователям учитывать уже имеющийся опыт и соответствующим образом выбирать способы модификации природных соединений, условия проведения коррозионных тестов для получения наибольшей степени защиты.

Известны примеры эффективного действия короткоцепочечных карбоновых кислот и их солей для защиты арматурной стали от коррозии, вызванной хлоридами. В [21] установлена степень защиты для сукцината натрия на уровне 55–77 % в модельном водном растворе при концентрации хлоридов 0.6М. Авторы [22] показали снижение эффективности защитного действия в ряду солей малонат > формиат > ацетат > пропионат образцах мелкозернистого бетона. В [23] выявлено повышение защитных свойств бетона при добавлении длинноцепочечных карбоновых кислот в ходе циклов замораживания/оттаивания при наличии хлоридов. При этом отсутствуют упоминания о применении модифицированных длинноцепочечных карбоновых кислот или растительных масел при решении аналогичных задач.

Цель работы – синтез и оценка ингибирующего действия новых производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот и диметиламинопропиламина, в том числе близких по составу с растительными маслами, по отношению к низкоуглеродистой арматурной стали в водном хлоридном растворе, моделирующем среду бетона, а также образцах мелкозернистого бетона при периодическом погружении в хлоридный раствор.

2. Экспериментальная часть

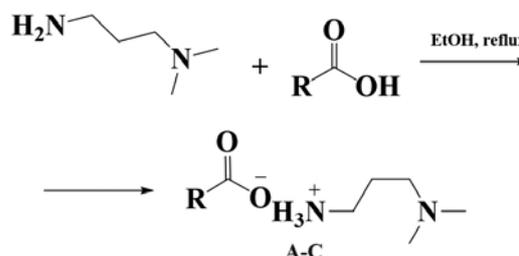
2.1. Синтез и анализ производных диметиламинопропиламина

В качестве ингибиторов хлоридной коррозии железобетона получены аммонийные соли диметиламинопропиламина со стеариновой кислотой и смесями жирных кислот, моделирующими состав растительных масел (кокосового и подсолнечного) (табл. 1). Выбор смесей обусловлен необходимостью оценки возможности использования растительного сырья для получения ингибиторов данного класса. Все использованные реактивы приобретены в компании Acros Organics.

Для анализа получаемых веществ использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения при электрораспылительной ионизации (ВЭЖХ-HRMS-ESI) в сочетании с УФ-детектированием. Устройство состояло из жидкостного хроматографа Agilent 1269 Infinity и времяпролетного масс-детектора высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS. Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Спектры ЯМР¹H регистрировали на спектрометре Bruker AV600 (600,13 МГц) в DMSO-d₆, внутренним стандартом был TMS. ИК-спектр записан на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с использованием приставки НПВО Platinum ATR (Bruker), оснащенной алмазной призмой, в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Результат получен путем усреднения 16 сканов.

Установлено, что в отсутствие катализаторов при кипячении в этиловом спирте эквимольных количеств диметиламинопропиламина и соот-

ветствующих карбоновых кислот (либо из смесей) протекает реакция нейтрализации с практически количественными выходами соответствующих аммониевых солей. Это подтверждается данными LC/MS-спектрометрии, ЯМР¹H-, ИК-спектроскопии.



R: (A) C₁₇H₃₅,
 (B) C₇H₁₅ (10%) : C₉H₁₉ (10%) : C₁₁H₂₃ (50%) :
 C₁₃H₂₇ (20%) : C₁₇H₃₅ (10%),
 (C) C₁₇H₃₅ (10%) : C₁₇H₃₃ (40%) : C₁₇H₃₁ (50%)

2.2. Методика синтеза аммонийных солей карбоновых кислот А-С

Смесь 1 моль кислоты (в случае смесей суммарное количество вещества всех кислот должно составлять 1 моль) и 1 моль амина в 50 мл этилового спирта кипятили до полного растворения компонентов. Контроль за полнотой проведения реакции осуществляли по универсальному индикатору и ТСХ. После завершения процесса нейтрализации полученный гомогенный раствор упаривали от растворителя на ротационном испарителе.

3-(диметиламино)пропил-1-аммония стеарат А. Выход 96 %, вязкая янтарная паста. ¹H ЯМР (δ): 0.89–0.93 (t, 3H CH₃), 1.17–1.91 (m, 34H 15CH₂+βCH₂+CH₂), 2.23–2.30 (s, 6H 2CH₃), 2.61–2.67 (m, 2H CH₂), 2.91–2.95 (m, 2H CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H),

Таблица 1. Список исследованных ингибиторов

Обозначение	Наименование	Формула
A	3-(диметиламино)пропил-1-аммония стеарат	
B	3-(диметиламино)пропил-1-аммонийные соли жирных кислот кокосового масла	 R: C ₇ H ₁₅ (10%) : C ₉ H ₁₉ (10%) : C ₁₁ H ₂₃ (50%) : C ₁₃ H ₂₇ (20%) : C ₁₇ H ₃₅ (10%),
C	3-(диметиламино)пропил-1-аммонийные соли жирных кислот подсолнечного масла	 R: C ₁₇ H ₃₅ (10%) : C ₁₇ H ₃₃ (40%) : C ₁₇ H ₃₁ (50%)

1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂), 500–580 (CH₃), m/z (M+H): найдено 386.2841, рассчитано 386.3872.

1-аммонийные соли жирных кислот кокосового масла В. Выход 94 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.89–0.93 (t, 3H CH₃), 1.17–1.91 (m, 34H 15CH₂+βCH₂+CH₂), 2.23–2.30 (s, 6H 2CH₃), 2.61–2.67 (m, 2H CH₂), 2.91–2.95 (m, 2H CH₂).

1-аммонийные соли жирных кислот подсолнечного масла С. Выход 85 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.89–0.93 (t, 3H CH₃), 1.17–1.91 (m, 34H 15CH₂+βCH₂+CH₂), 2.23–2.30 (s, 6H 2CH₃), 2.61–2.67 (m, 2H CH₂), 2.91–2.95 (m, 2H CH₂).

2.3. Оценка защитного действия

Для оценки защитного действия синтезированных соединений использовали электрохимические методы. Образцы низкоуглеродистой стали 35ГС прямоугольного сечения применяли в качестве рабочего электрода. Все поверхности, за исключением рабочей, армировали в эпоксидную смолу. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (х.с.э., потенциал +201 мВ относительно стандартного водородного электрода) размещали в отдельном сосуде, соединенном с электрохимической ячейкой электролитическим ключом на основе агар-агара, заполненным насыщенным раствором KNO₃. Потенциалы в работе приведены относительно х.с.э. Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

В качестве рабочего раствора применяли водный экстракт из порошка цемента (соотношение однократно дистиллированной воды и порошка цемента 1:10 по массе, экстракция в течение 24 ч с последующей фильтрацией, pH 12.5–13.0). Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными электродными пространствами при температуре 23±3 °С в условиях естественной аэрации, в присутствии активирующей добавки NaCl с концентрацией 1.00 моль·дм⁻³ (контрольный эксперимент), а также при добавлении исследуемых веществ. За счет длинноцепочечных алкильных компонентов они характеризуются невысокой растворимостью в водных растворах. В связи с этим исследовали их эффект при наиболее высокой концентрации, которая для всех веществ составила 0.1 г·дм⁻³.

Рабочий стальной электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали химически чистым изопропиловым спиртом.

Плотность тока *i* рассчитывали делением регистрируемой силы тока *I* на геометрическую площадь рабочего электрода (2.25 см²).

Для экспериментов в бетоне использовали отрезки низкоуглеродистой стали 35ГС периодического профиля длиной ≈100 мм и диаметром 6 мм. К одному концу стержня припаивали медный изолированный токовод. Место пайки покрывали эпоксидной смолой. Поверхность электродов зачищали наждачной бумагой P1000 (абразив Al₂O₃ с размером частиц 14–20 мкм) до степени St3 по ISO 8501–1:2014 и обезжиривали этиловым спиртом (96 %).

Строительный раствор на основе цементно-песчаной смеси готовили из цемента марки М500 по ГОСТ 10178-85. Водоцементное соотношение (w/c) составляло 0.50; массовое соотношение цемента и песка составляло 1:3. Формировали образцы-призмы размером 160×40×40 мм с расположением электрода вдоль оси. Извлечение из опалубки производили через 7 суток. Отверждение образцов происходило в течение 28 дней при 100 % влажности. Добавки синтезированных веществ вводили вместе с водой затворения в количестве (относительно массы воды), аналогичном экспериментам в водных растворах.

Во время эксперимента образцы раствора погружали в 3 % водный раствор NaCl в течение одних суток. Затем их переносили в лабораторную атмосферу с естественной относительной влажностью 35±5 % и температурой 22±2 °С, где их сушили в течение шести суток. После чего цикл повторяли.

Плотность тока коррозии (*i*_{cor}) определяли методом поляризационного сопротивления (PR) по Ф. Мансфельду [24]. После установления стационарного значения потенциала свободной коррозии (*E*_{cor}) в течение 30 минут, регистрировали поляризационную кривую с помощью потенциостата IPC-Pro в потенциодинамическом режиме (скорость сканирования потенциала 0.2 мВ·с⁻¹) в диапазоне от *E*_{cor} – 30 мВ до *E*_{cor} + 30 мВ.

Способность исследуемых веществ снижать скорость коррозии оценивали по величине степени защиты, которую рассчитывали по формуле:

$$Z_i = \frac{i_{cor,0} - i_{cor,inh}}{i_{cor,0}} \cdot 100 \%,$$

где *i*_{cor,0} и *i*_{cor,inh} – плотности тока коррозии в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

Для бетонных образцов в качестве критериев эффективности рассмотрены увеличение количества циклов до потери пассивного состояния относительно контрольных образцов без добавки и степень защиты (Z_Q) на основании оценки электрического заряда Q . Величину Q определяли как площадь криволинейной трапеции для функции плотности тока коррозии от времени эксперимента. Значение Z_Q определяли по формуле:

$$Z_Q = \left(1 - \frac{Q_0}{Q_{inh}} \right) \cdot 100 \%,$$

где Q_0 и Q_{inh} – электрический заряд в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Потенциодинамические измерения в водной вытяжке из бетона

Введение всех изученных веществ незначительно, на 11–35 мВ, смещает E_{cor} в область положительных значений (табл. 2), что свидетельствует о преимущественном влиянии на анодную парциальную реакцию окисления металла [25]. Это также подтверждается при сравнении начальных участков поляризационных кривых (ПК). Катодные участки ПК для всех соединений совпадают с контрольным экспериментом без добавки (рис. 1). Для соединения А анодные участки ПК близки (рис. 1а), при одинаковом значении поляризации снижение плотности тока составляет не более 5 %. Добавка ве-

Таблица 2. Кинетические параметры низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl в присутствии

Ингибитор	C_{inh} , г·дм ⁻³	E_{cor} , мВ	R_p , КОМ·см ²	b_a , мВ	b_c , мВ	B , мВ	i_{cor} , мкА·см ⁻²	Z_p , %
контрольный	–	–451	9.21	64.3	63.0	31.8	3.44±0.36	–
А	0.1	–442	7.80	55.8	43.5	24.0	3.02±0.16	12
В	0.1	–416	10.75	58.6	35.2	22.0	2.06±0.13	40
С	0.1	–436	11.13	58.2	33.9	21.0	1.93±0.23	44

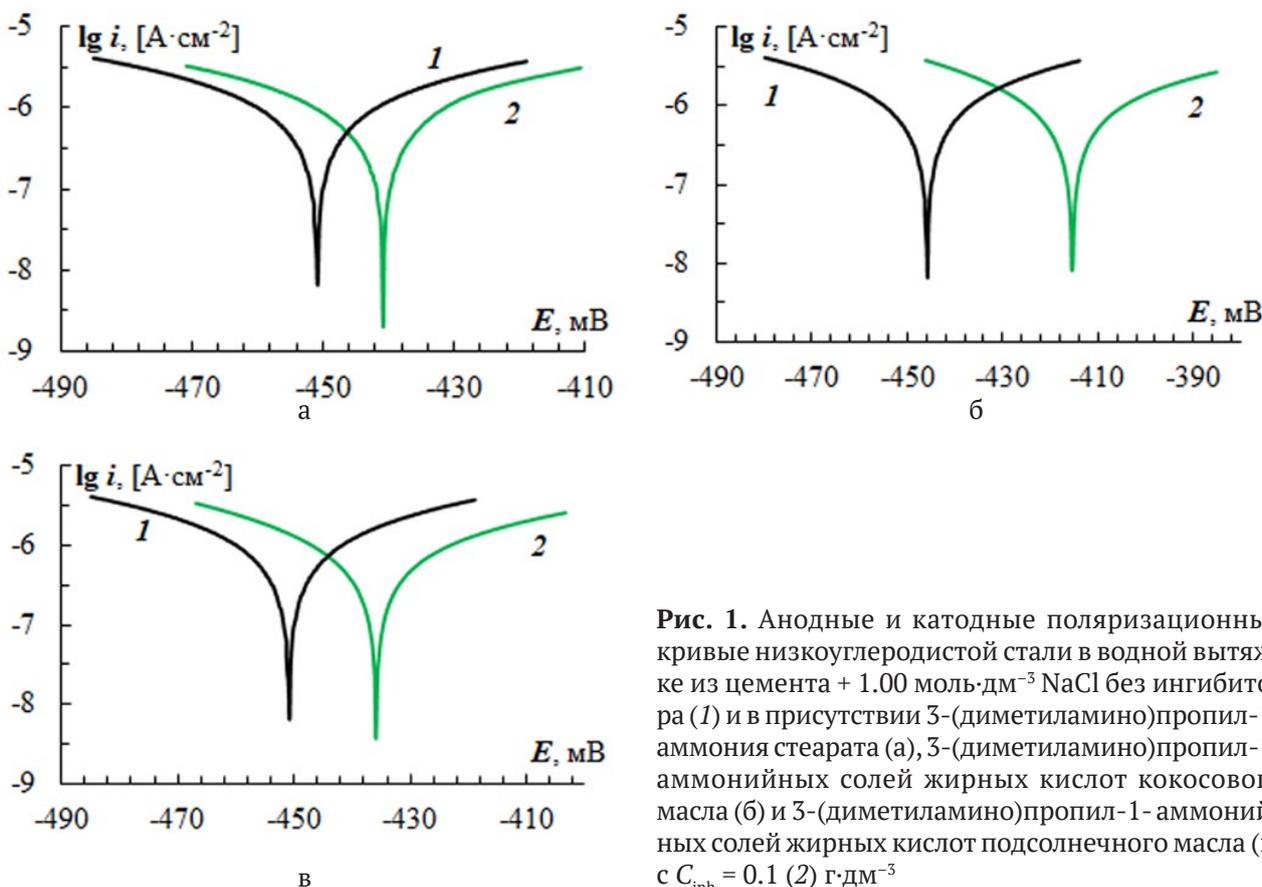


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl без ингибитора (1) и в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-аммония стеарата (а), 3-(диметиламино)пропил-1-аммонийных солей жирных кислот кокосового масла (б) и 3-(диметиламино)пропил-1-аммонийных солей жирных кислот подсолнечного масла (в) с $C_{inh} = 0.1$ (2) г·дм⁻³

ществ **B** и **C** вызывает снижение плотности тока на анодных участках ПК на 25 и 38 % соответственно (рис. 1б, в).

Результаты расчетов электрохимических параметров по методу поляризационного сопротивления представлены в табл. 2 и согласуются с данными анализа поляризационных кривых. Для вещества **A** значение Z_i получено на уровне 12 %. Для смесевых добавок **B** и **C** степень защиты выше и составляет 40 и 44 % соответственно.

С учетом полученных предварительных результатов в модельных растворах были изготовлены образцы мелкозернистого бетона (далее бетона) для наиболее эффективных соединений **B** и **C**.

3.2. Потенциодинамические измерения в образцах мелкозернистого бетона

Для образцов бетона без добавок нарушение пассивного состояния получено в насыщенном влагой и сухом состоянии через четыре цикла погружения на пятый (рис. 2а, б, кривые 1). Это сопровождается достижением или превышением порогового значения $i_{cor} = 0.1$ мкА·см⁻² [26]. Введение изученных добавок в количестве 0.1 г·дм⁻³ относительно количества воды затворения увеличивает количество циклов погружения в хлоридный раствор. Для веществ **B** и **C** активация установлена между седьмым и восьмым погружением для насыщенного состояния и восьмым и девятым для воздушно-сухого (рис. 2а, б, кривые 2). Таким образом, введение исследу-

емых добавок увеличивает период времени до начала коррозии в 1.75 раза.

Дальнейшее изменение рассчитанных значений i_{cor} также свидетельствует о проявлении ингибирующего действия. В общем случае i_{cor} для бетонов с добавками не превышает величин для контрольных образцов.

Результаты расчета электрического заряда представлены в табл. 3. По прошествии 100 суток эксперимента после 15 циклов погружения в хлоридный раствор степень защиты для добавок **B** и **C** близки и составляют 31 и 32 % соответственно.

Таблица 3. Оценка величины электрического заряда по данным скорости коррозии

Ингибитор	Q, Кл·см ⁻²	Z _Q , %
контрольный	2.16±0.16	–
B	1.50±0.12	30.6
C	1.47±0.13	31.9

4. Выводы

Осуществлен синтез и подтверждена структура производных солей длинноцепочечных карбоновых кислот и диметиламинопропиламина, в том числе близких по составу с растительными маслами.

С применением электрохимических методов исследования оценена способность синтезированных соединений к ингибированию процесса коррозии арматурной стали в растворе, моделирующем поровую жидкость бетона в присутст-

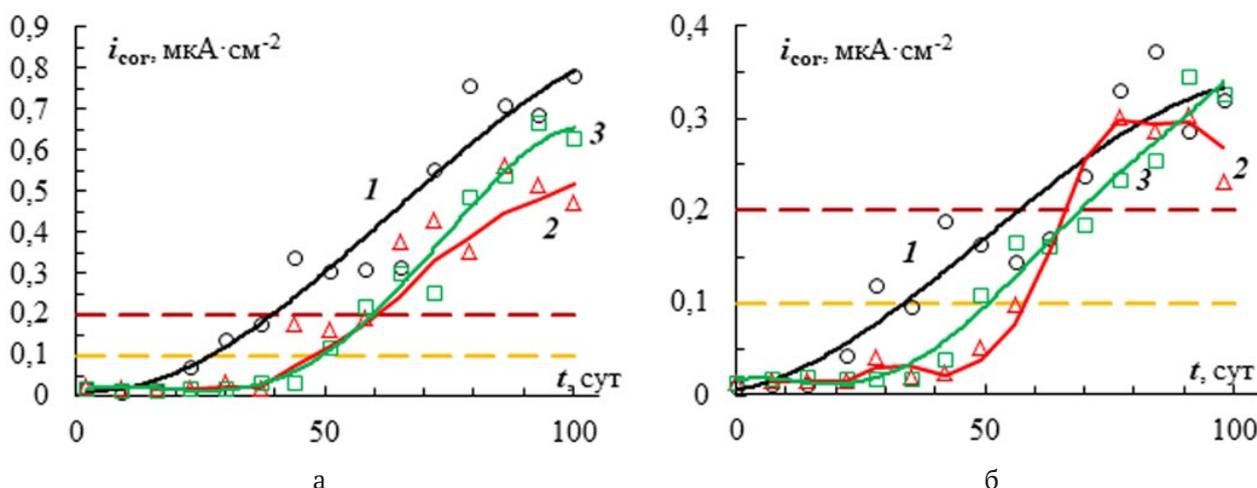


Рис. 2. Изменение i_{cor} арматурной стали в мелкозернистом бетоне в насыщенном влагой состоянии (а) и воздушно-сухом (б) без добавки (1) с добавками 3-(диметиламино)пропил-1-аммонийных солей жирных кислот кокосового масла (2), 3-(диметиламино)пропил-1-аммонийных солей жирных кислот подсолнечного масла (3)

вии хлоридов, а также в образцах мелкозернистого бетона. Показано, что 3-(диметиламино)пропил-1-аммония стеарат практически не проявляет ингибирующего действия.

Для соли жирных кислот кокосового и подсолнечного масел степени защиты близки и составляют соответственно 40 и 44 % в водном растворе и 30 и 31 % в бетоне, что характеризует полученные вещества как ингибиторы средней эффективности. При этом для бетонных образцов получено увеличение времени до начала коррозии в 1.75 раза относительно контрольного состава без добавок.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Nazdracheva T. Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review. *Construction and Building Materials*. 2021;288: 123115. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123115>

2. Montemor M. F., Simoes A. M. P., Ferreira M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and concrete composites*. 2003;25(4-5): 491–502. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00089-6)

3. Mazgaleva A., Bobylskaya V., Reshetnikov M. Concrete polymer material for the protection of concrete and reinforced concrete structures of hydraulic structures from biological damage. *International Scientific Siberian Transport Forum TransSiberia – 2021*. 2021: 1148–1158. https://doi.org/10.1007/978-3-030-96380-4_126

4. Shevtsov, D. S., Zartsyn, I. D., Komarova, E. S., Zhikhareva, D. A., Avetisyan, I. V., Shikhaliev, K. S., Potapov M. A., Kozadеров, O. A. Evaluation of the efficiency of the Master Life CI 222 organic corrosion inhibitor additive for the protection of steel reinforcement bars in concrete. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(4): 1583–1592. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-10>

5. Sastri V. S. *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. John Wiley & Sons; 2012. <https://doi.org/10.1002/9781118015438>

6. Alvarez L. X., Troconis de Rincón O., Escribano J., Rincon Troconis B. C. Organic compounds as corrosion inhibitors for reinforced concrete: a review. *Corrosion Reviews*. 2023. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2023-0017>

7. Kasatkin, V. E., Dorofeeva, V. N., Kasatkina, I. V., Korosteleva, I. G., Kornienko, L. P. Monitoring the effectiveness of corrosion inhibitors by electrochemical methods. Sodium nitrite as an inhibitor for the protection of steel in a model solution of the concrete pore fluid. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2023;11(1); 198–220. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-11>

8. Das J. K., Pradhan B. Study on influence of nitrite and phosphate based inhibiting admixtures on chloride interaction, rebar corrosion, and microstructure of concrete subjected to different chloride exposures. *Journal of Building Engineering*. 2022;50: 104192. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.104192>

9. Abd El Haleem S. M., Abd El Wanees S., Bahgat A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel. *Corrosion Science*. 2014;87: 321–333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.043>

10. Okeniyi J. O., Omotosho O. A., Ajayi O. O., Loto C. A. Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media. *Construction and Building Materials*, 2014;50: 448–456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.063>

11. Zomorodian A., Behnood A. Review of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete: Conventional and Green Materials. *Buildings*. 2023;13(5): 1170. <https://doi.org/10.3390/buildings13051170>

12. Naderi R., Bautista A., Velasco F., Soleimani M., Pourfath, M. Green corrosion inhibition for carbon steel reinforcement in chloride-polluted simulated concrete pore solution using *Urtica Dioica* extract. *Journal of Building Engineering*. 2022;58: 105055. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.105055>

13. Wang Q., Wu X., Zheng H., Liu L., Zhang Q., Zhang A. Evaluation for *Fatsia japonica* leaves extract (FJLE) as green corrosion inhibitor for carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Building Engineering*. 2023;63: 105568. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.105568>

14. Harb M. B., Abubshait S., Eteyeb N., Kamoun M., Dhouib A. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13(3): 4846–4856. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.016>

15. Subbiah K., Lee H. S., Mandal S., Park, T. Conifer cone (*Pinus resinosa*) as a green corrosion inhibitor for steel rebar in chloride-contaminated synthetic concrete pore solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(36): 43676–43695. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c11994>
16. Ramesh T., Chauhan D. S., Quraishi M. A. Coconut Coir Dust Extract (CCDE) as green corrosion inhibitor for rebar steel in concrete environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021;10(2): 618–633. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-9>
17. Gromboni M. F., Sales A., de AM Rezende, M., Moretti, J. P., Corradini, P. G., Mascaro, L. H. Impact of agro-industrial waste on steel corrosion susceptibility in media simulating concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*. 2021;284: 124697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124697>
18. Vaidya N. R., Aklujkar P., Rao A. R. Modification of natural gums for application as corrosion inhibitor: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022;19(1): 223–239. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00510-z>
19. Yoo S. H., Kim Y. W., Chung K., Baik S. Y., Kim J. S. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil. *Corrosion Science*. 2012;59: 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.011>
20. Topilnytskyi P., Romanchuk V., Yarmola T. Production of corrosion inhibitors for oil refining equipment using natural components. *Chemistry & Chemical Technology*. 2018;12(3): 400–404. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.400>
21. Mohamed A., Visco D. P., Bastidas D. M. Sodium succinate as a corrosion inhibitor for carbon steel rebars in simulated concrete pore solution. *Molecules*. 2022;27(24): 8776. <https://doi.org/10.3390/molecules27248776>
22. Sagoe-Crentsil K. K., Yilmaz V. T., Glasser F. P. Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(6): 1380–1388. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90075-k](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90075-k)
23. Tian Y., Guo W., Wang W., Wang B., Zhang P., Zhao T. Influence of organic corrosion inhibitors on steel corrosion in concrete under the coupled action of freeze–thaw cycles and chloride attack. *Construction and Building Materials*. 2023;368: 130385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130385>
24. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>
25. Nam N. D., Van Hien P., Hoai N. T., Thu V. T. H. A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018;91: 556–569. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.007>
26. Andrade C., Alonso C. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures*. 2004;37(9): 623–643. <https://doi.org/10.1007/bf02483292>

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Шевцов Дмитрий Сергеевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
shevtsov@chem.vsu.ru

Потанов Михаил Андреевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1795-7605>
amidines@mail.ru

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7161-9754>
zar-vrn@mail.ru

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>
sg@chem.vsu.ru

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
kruzhilin.alexey@gmail.com

Ильина Евгения Алексеевна, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

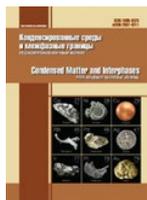
Ткаченко Кирилл Александрович, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-4971-8921>
bioshinf1912@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023; одобрена после рецензирования 18.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11398>

Локализация молекул белка Dps *E. coli* в нитевидном кремнии при удалении остаточной соли

Е. В. Паринова¹✉, С. С. Антипов^{1,2}, V. Sivakov³, Е. А. Беликов¹, О. А. Чувенкова¹,
Ю. С. Какулия¹, С. Ю. Требунских¹, К. А. Фатеев¹, М. С. Скоробогатов¹, Р. Г. Чумаков¹,
А. М. Лебедев⁴, О. В. Путинцева¹, В. Г. Артюхов¹, С. Ю. Турищев¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Институт биофизики клетки Российской академии наук,
ул. Институтская, 3, Пущино 142290, Российская Федерация

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Department Functional Interfaces,
Albert Einstein st., 9, Jena 07745, Germany

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена удалению остаточных солей в гибридных структурах, сформированных в результате совмещения массивов нитевидного кремния с наноматериалом природного происхождения – бактериальным ферритинподобным белком Dps. Проведено изучение особенностей морфологии и состава поверхности и внутренней части гибридной структуры в результате совмещения и последующей промывки в воде.

Метод жидкофазного металл-ассистированного химического травления применялся для получения нитевидного кремния. Для получения рекомбинантного белка в качестве продуцентов использовались клетки *Escherichia coli* BL21*(DE3) с хроматографической очисткой. Совмещение нитевидного кремния с молекулами белка проводилось путем его наслаивания в лабораторных условиях с последующим высушиванием. Обнаруженная ранее в составе гибридного материала остаточная соль удалялась путем промывки в воде. Полученный гибридный материал изучался методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Применялась хорошо зарекомендовавшая себя ранее комбинация взаимодополняющих методов растровой электронной микроскопии для изучения морфологии гибридного материала «нитевидный кремний – бактериальный белок Dps» и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совместно с ионным травлением для изучения состава и физико-химического состояния.

В массивах нитевидного кремния с диаметром нитей около 100 нм и расстоянием между ними от субмикронных до нанометровых размеров обнаружено нахождение белка в результате осаждения и после проведенной обработки в воде. При этом количество остаточной соли NaCl сведено к минимуму на поверхности гибридной структуры и в ее объеме. Полученные данные могут быть использованы при отработке технологии нанесения покрытий развитой поверхности кремниевых нитей доступной для функционализации при контролируемой доставке биогридного материала.

Ключевые слова: наноструктуры, биомолекулы, гибридные материалы, развитая поверхность, рекомбинантный ферритин-подобный белок Dps, нитевидный кремний, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

✉ Паринова Елена Владимировна, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

© Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Фатеев К. А., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Путинцева О. В., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-72-20180. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-189.2021.1 для молодых ученых в части формирования массивов нитевидного кремния, методологии работ с молекулами белка из клеточного материала *E. coli*. V. Sivakov благодарит за поддержку Немецкое научно-исследовательское общество (DFG) в рамках гранта SI 1893/18-1.

Для цитирования: Парина Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Фатеев К. А., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Путинцева О. В., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю. Локализация молекул белка Dps *E. coli* в нитевидном кремнии при удалении остаточной соли. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 454–461. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11398>

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Fateev K. A., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Putintseva O. V., Artyukhov V. G., Turishchev S. Yu. Localization of the *E. coli* Dps protein molecules in a silicon wires under removal of residual salt. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 454–461. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11398>

1. Введение

В современных технологиях все больше ведущих позиций начинают занимать новые функциональные биогибридные материалы, в первую очередь из-за простоты и эффективности их формирования, свойств, зачастую продиктованных самой природой, перспектив применения. Простые способы формирования и удобные, настраиваемые характеристики значительно способствуют созданию эффективных устройств на базе такого рода материалов. Одним из наиболее актуальных и перспективных направлений является формирование, изучение и дальнейшее применение гибридных природоподобных нанобъектов, полученных из различных биокультур [1].

Ярким представителем природного функционального гибридного наноматериала является белок Dps. Белок Dps (ДНК-связывающий белок голодающих клеток) относится к семейству бактериальных ферритинов, функцией которых является накопление запаса железа в организме. Белок Dps содержится практически во всех известных типах живых организмов [2, 3–5]. Молекула белка Dps может представлять собой гибридный нано-биообъект, состоящий из внешней органической оболочки, размер которой составляет около 9 нм, и неорганического ядра, содержащегося во внутренней полости молекулы размером до 5 нм [6, 7]. Белковая часть включает 12 одинаковых субъединиц со структурой гомододекамера [6, 7]. Неорганическое ядро, депонированное во внутренней полости молекулы, представляет собой наночастицу системы железо-кислород [6]. Получаемый из клеточной культуры *Escherichia coli* гибридный наноматериал на основе молекул белка Dps может представлять интерес в качестве потенциального контейнера природного происхождения, спектр использования которого достаточно широк: от накопления и хранения наноматериалов до их адресной доставки.

Ранее нами была показана возможность формирования двумерных структур молекулами ферритина Dps [8], а также получено представление о морфологических особенностях ядер биогибридного наноматериала при использовании метода просвечивающей электронной микроскопии и их составе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [9]. Эффективным сочетанием метода РФЭС (с ионным профилированием) и метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) была изучена возможность наполнения молекулами белка Dps (не содержащего неорганических наночастиц) пустот функционального полупроводникового материала с развитой поверхностью – нитевидного кремния (Si-NW) [10, 11]. Однако было установлено значительное остаточное содержание соли NaCl буферного раствора в сформированных структурах нитевидный кремний – белок Dps [11]. В настоящей работе была использована та же комбинация методов РЭМ и РФЭС, дающая информацию о составе, морфологии и физико-химическом состоянии изучаемого объекта для структур нитевидный кремний – белок Dps после удаления остаточного количества соли NaCl в результате промывки водой.

2. Экспериментальная часть

Метод металл-ассистированного жидкофазного химического травления [12, 13] применялся для формирования Si-NW. Были использованы пластины кристаллического кремния *p*- и *n*-типов проводимости ($\sim 1\text{--}5\ \Omega/\text{см}$ и $< 0.02\ \Omega/\text{см}$ соответственно) после промывки в растворе плавиковой кислоты HF (2 %) на протяжении 10 секунд. Далее проводилось осаждение наночастиц серебра на поверхность подготовленных пластин при погружении в раствор AgNO_3 (0.01 М) и HF (5 М). Времена погружения составили 15 с для подложек *p*-типа и 45 с для подложек *n*-типа с

последующим трехминутным травлением в 30 % растворе H_2O_2 и HF (5 М). Наконеч наночастицы серебра в течение 10 минут удалялись промыванием в 65 % водном растворе HNO_3 , после чего структуры высушивались на воздухе. Далее структуры нитевидного кремния использовались идентичные тем, которые изучались в работе [11], как одновременно обработанные части одной и той же пластины.

Клетки бактерий *Escherichia coli* BL21*(DE3), далее *E. coli*, трансформированные pGEM *dps*, использовались в качестве продуцентов для получения рекомбинантного белка Dps. Подробные сведения о получении рекомбинантного белка приведены в работе [6]. Раствор белка имел концентрацию 2 мг/мл в буфере, содержащем 10 мМ NaCl, 50 мМ tris-HCl (pH 7.0) и 0.1 мМ EDTA. После контроля размеров молекул белка методом динамического светорассеяния на поверхность массивов Si-NW производилось однократное наслаивание 10 мкл раствора молекул белка. Далее с целью удаления остаточной соли NaCl [11] проводилось однократное наслаивание 10 мкл воды с последующим ее удалением через 30 сек с использованием фильтровальной бумаги без контакта с поверхностью структуры и высушиванием образца при 37 °C до полного высыхания.

Морфология поверхностей исходного массива Si-NW и гибридной структуры на его основе с наслаенным белком после его промывки исследовались методом растровой электронной микроскопии. Использовался микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55 в режиме регистрации вторичных электронов со значением ускоряющего напряжения 2 кВ, что необходимо для работы со структурами биологического происхождения. Для оценки площадей, занимаемых нитевидным массивом и пустотами, а также степени заполнения массивов молекулярной культурой после промывки, использовался программный пакет Image J.

Исследования методом РФЭС производились с использованием анализатора энергий электронов SPECS Phoibos 150 модуля ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва) [14]. Использовалось монохроматизированное Al K α излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила ~ 2–3 нм [15]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–850 эВ. Для нормализации и калибровки данных был использован стандартный

подход, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4f). Для идентификации особенностей обзорных спектров использовались известные базы данных, из которых были выбраны актуальные и наиболее точные (монокроматические) спектры [15–17]. Фокусированный источник травления поверхности ионами аргона использовался при ускоряющем напряжении 3 кВ с длительностью травления 20 минут. Площадь участка травления выбиралась с превышением области поверхности, от которой регистрировались данные РФЭС.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены данные исследований, выполненных методом РЭМ, для исходных массивов Si-NW и биогибридных структур. Отметим, что в нашей предыдущей работе [11] мы использовали морфологически идентичные Si-NW. Одновременно сформированные части одной и той же пластины использовались при наслаивании белка [11] и в данной работе, где в последовательность процедур формирования была добавлена промывка полученных биогибридных структур в воде. По этой причине рис. 1а, в которой даны работы [11] Si-NW подложек *p*- и *n*-типа. В том же масштабе получены РЭМ изображения рис. 1б, г поверхности биогибридных структур после наслаивания молекулярной культуры белка, полученной от бактерий *E. coli* и промывки. Для подложек *p*-типа установлено образование более выраженных нитей с однородным распределением пустот субмикронного размера ~ 200–500 нм между нитями. Для подложек *n*-типа наблюдаются крупные пустоты аналогичного размера совместно со значительно меньшими, размером около 10–100 нм. Сформированные характерные верхние части нитей обозначены стрелкой 1, а пустоты обозначены стрелкой 2 на рис. 1а, в. Показано, что все наблюдаемые пустоты Si-NW доступны для заполнения в результате наслаивания молекул белка Dps, обладающими размером до 10 нм [11].

Напомним, что согласно результатам, полученным ранее, поверхность Si-NW, отличная по своей морфологии для подложек *p*-типа и *n*-типа, практически полностью была покрыта наслаенным белком, и фрагментарно наблюдались лишь самые верхние части нитей. Большие размеры пустот обеспечили относительно большее проникновение биоматериала в нитевидный кремний подложки *n*-типа. Принципиально иная морфология биогибридных структур на-

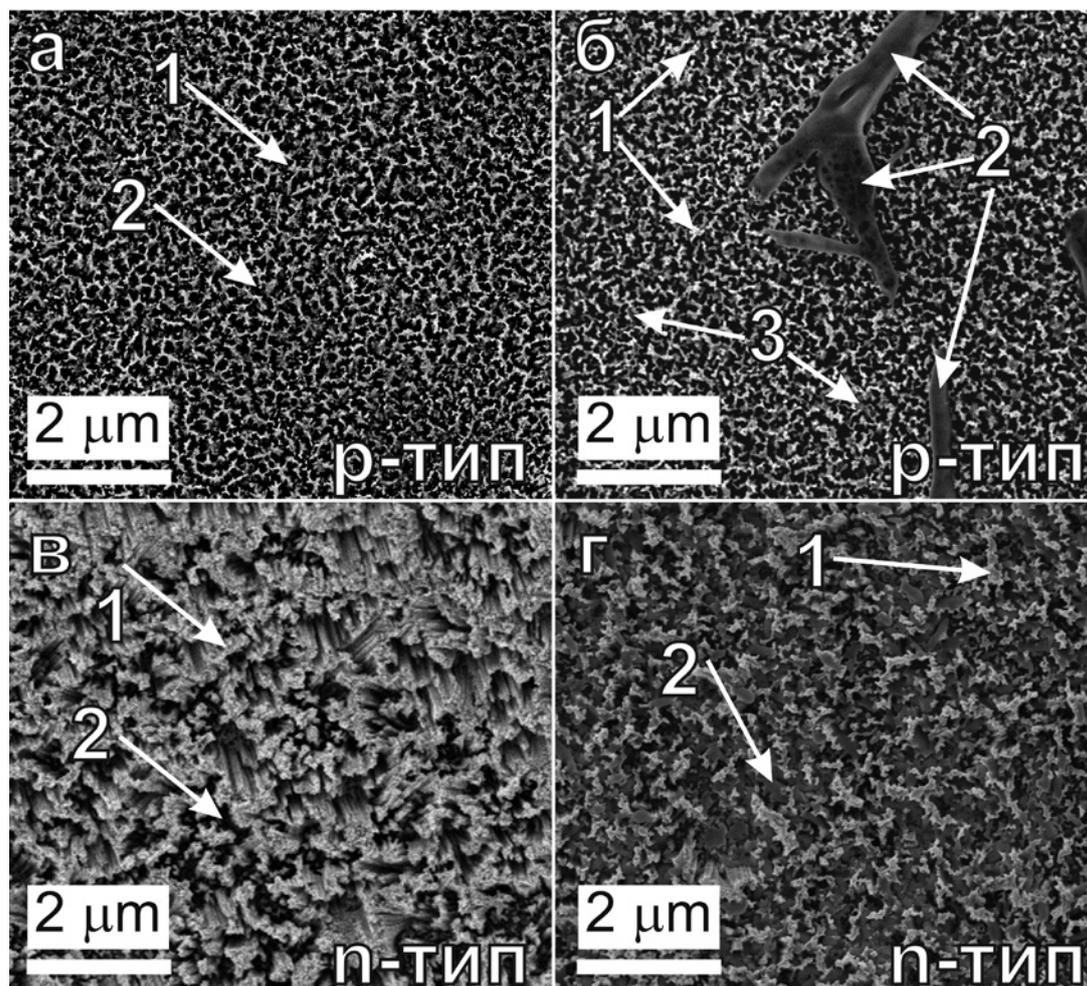


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия поверхности исходных образцов массивов нитевидного кремния, сформированных из подложек *p*-типа (а) и *n*-типа (в) [11], а также после наслоения молекулярной культуры белка Dps и промывки в воде (б) и (г), соответственно. 1 – вершины нитей (стенок пустот), 2 (а и в) – пустоты между нитями, 2 и 3 (б и г) элементы белковой культуры

блюдалась в результате промывки с целью удаления остаточной соли NaCl. Согласно данным рис. 1б не зафиксировано наблюдения микрокристаллов соли микронных и субмикронных размеров на поверхности биогибридного материала для Si-NW подложки *p*-типа. Более того, общее количество белка уменьшилось в результате промывки, так как воспроизводимо наблюдаются верхние участки нитей кремния, обозначенные стрелками 1 на рис. 1б. При этом на поверхности нитей кремния наблюдаются крупные островковые образования (рис. 1б, стрелка 2) микронных размеров, существенно превышающие размеры пустот между нитями (размеры пор) и без характерной для соли NaCl огранки в форме. На поверхности этих островковых образований, в свою очередь, отмечаются пустоты с размерами близкими к 100 нм. Это свидетельству-

ет о наличии остаточного количества белка, не попавшего в поры, однако являющегося источником биоматериала, локализованного в массиве Si-NW. Локализация биоконпоненты в порах изученных структур отмечена на рис. 1б стрелками 3. Представляется возможным уверенно говорить о том, что промывка формирующейся биогибридной структуры привела к удалению кристаллов остаточной соли с ее поверхности и наблюдению массива Si-NW с локализованной молекулярной культурой при неполном заполнении пор. Локализация белка в пространствах между нитями Si-NW гораздо лучше заметна для нитевидного кремния подложки *n*-типа на рис. 1г. Стрелкой 1 показана характерная верхняя часть непокрытых белком нитей кремния, а стрелка 2 показывает значительное количество белка в порах массива Si-NW. Степень заполне-

ния пор также уменьшается в результате промывки, по сравнению с данными [11].

Обзорные спектры РФЭС приведены на рис. 2 для массивов нитевидного кремния *p*- и *n*- типа после наложения молекулярной культуры Dps клеток *E. coli* и последующей промывки. Отмечаются все линии, соответствующие биологической компоненте изученных биогибридных структур. Для обоих типов использованных подложек основной является 1s линия кислорода. Существенная интенсивность 1s линии кислорода исключает вклад только от естественного оксида SiO₂, покрывающего нити кремния. Причиной такой высокой интенсивности линии кислорода наряду с наблюдением линий 1s углерода и азота (в порядке уменьшения относительной интенсивности сигнала) является молекулярная культура Dps, локализованная в массиве Si-NW. Также наблюдаются незначительные по интенсивности 2s и 2p линии кремния от непокрытых молекулярной культурой нитей. Наконец следует отметить слабый по относительной интенсивности набор линий хлора (2s и 2p) и натрия (линия 2p и Оже линия KLL). Отметим, что в [11] для биогибридных структур, не подвергнутых удалению остаточной соли NaCl, в ряде случаев сигнал от Оже линии KLL натрия был основным по ин-

тенсивности, как и сигнал от атомов хлора. Таким образом, можно утверждать, что примененный подход к растворению и удалению остаточной соли приводит к практически полному удалению NaCl из состава поверхности изученных биогибридных структур Si-NW – молекулярная культура Dps клеток *E. coli*. Наконец следует отметить общую схожесть в наблюдаемых линиях РФЭС по их энергетическому положению и относительной интенсивности (рис. 2, два нижних спектра). Это говорит о практически одинаковом физико-химическом состоянии поверхности изученных биогибридных структур после наложения молекулярной культуры Dps клеток *E. coli* и последующей промывки вне зависимости от типа подложки и режима ее обработки. То есть локализация биоматериала наблюдается в порах массивов Si-NW для обоих типов морфологии поверхности исходного массива нитей кремния. А процесс промывки позволяет удалять остаточную соль NaCl с поверхности биогибридных структур. В связи с наблюдаемой идентичностью физико-химического состояния поверхности изученных структур мы провели удаление значительной части поверхности за 20 минут травления при относительно высоком напряжении, ускоряющем ионы аргона (3 кВ) только

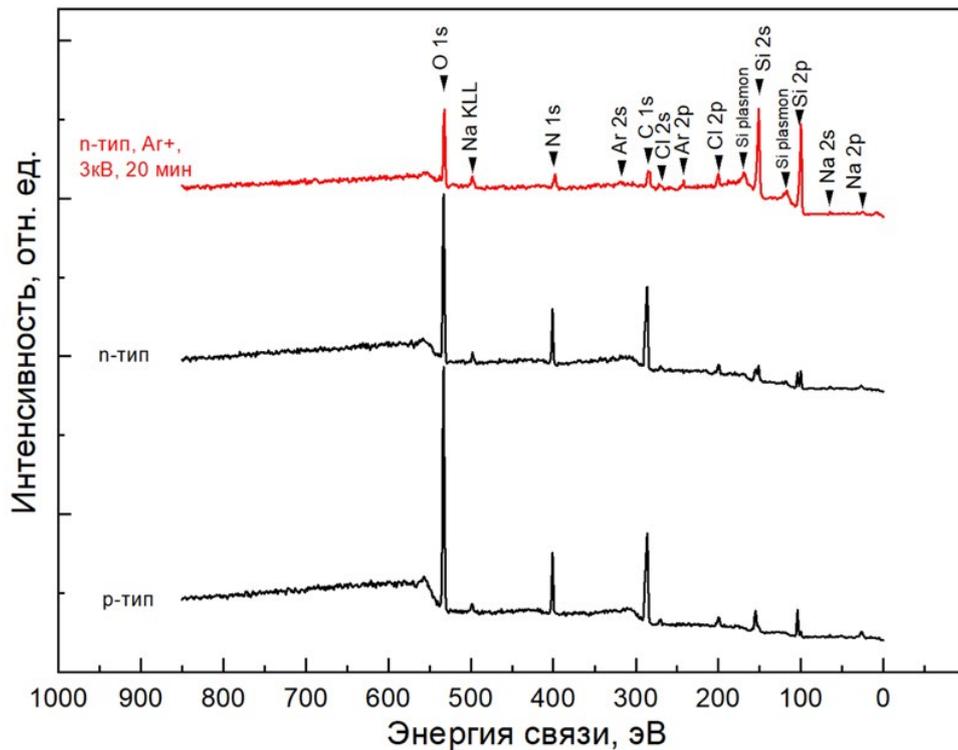


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образца нитевидного кремния, сформированного на подложке *n*- и *p*- типа до (черным) и после (красным) травления ионным пучком (Ar⁺ 3 кВ 20 мин). Отмечены характерные элементы, составляющие изученную поверхность пробы

для образца биогибридной структуры, сформированной на подложке *n*-типа. Оценка скорости травления при использовании модуля станции НАНОФЭС наряду с калибровочными измерениями показывают скорость удаления для атомов кремния ~ 2.5 нм/мин. Для остаточной части молекулярной культуры эта скорость может отличаться в несколько раз [18]. Удаление таким образом более 50 нм поверхности ионным пучком приводит к значительным изменениям. Существенно понижается относительная интенсивность линии O 1s, что говорит об удалении существенной части локализованной в порах культуры молекул Dps. Одновременно практически ту же интенсивность приобретают линии кремния, как результат значительного отличия в скоростях ионного профилирования биоматериала и неорганического кремниевого «каркаса». Тем не менее линия азота и углерода все еще наблюдаются, подтверждая нахождение молекулярной культуры Dps в глубине пор. В то же время линии остаточной соли не меняют относительной и малой интенсивности. Причиной такого наблюдения является неполное удаление соли NaCl, которая тем не менее равномерно распределяется в объеме биогибридной структуры, вероятно, за счет переосаждения в результате растворения при промывке водой. Наблюдение линий аргона связано с проведением ионного травления (профилирования) поверхности.

4. Выводы

Комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии продемонстрирована возможность локализации молекулярной культуры бактериального ферритина Dps клеток *E. coli* в результате эффективного заполнения пустот массивов нитевидного кремния после проведения промывки сформированных биогибридных структур с целью удаления остаточной соли NaCl.

Показано, что морфология исходного массива нитевидного кремния не оказывает существенного влияния на характеристики заполнения пустот молекулярной культурой белка Dps в результате промывок, которые приводят к практически полному удалению остаточной соли.

Таким образом подтверждена возможность функционализации развитой поверхности кремниевых нитей путем управляемого покрытия при контролируемой доставке биогибридного материала.

Комментарий авторов

При подготовке данной работы, которая является продолжением исследований, начатых в [11], установлено, что была допущена техническая неточность. Масштаб изображения исходной поверхности Si-NW, сформированных на подложке *p*-типа, указан неверно на рис. 1а работы [11], где необходимо считать указанный масштаб равным 1 мкм. Однако такой масштаб несколько затрудняет сравнение морфологии с остальными изображениями РЭМ в [11]. По этой причине в данной работе мы приводим изображение того же участка поверхности исходного образца Si-NW из подложек *p*-типа с правильно выбранным масштабом 2 мкм. Неточность не сказывается на понимании обсуждаемых результатов в работе [11]. Авторы приносят свои извинения за допущенную техническую ошибку.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Behrens S. Synthesis of inorganic nanomaterials mediated by protein assemblies. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18: 3788–3798. <https://doi.org/10.1039/B806551A>
- Andrews S. C. Iron storage in bacteria. *Advances in Microbial Physiology*. 1998;40: 281–351. [https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(08\)60134-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)60134-4)
- Harrison P. M., Arosio P. The ferritins: molecular properties, iron storage function and cellular regulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 1996;1275(3): 161–203. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(96\)00022-9](https://doi.org/10.1016/0005-2728(96)00022-9)
- Massover W. H. Ultrastructure of ferritin and apoferritin: A review. *Micron*. 1993;24(3): 389–437. [https://doi.org/10.1016/0968-4328\(93\)90005-L](https://doi.org/10.1016/0968-4328(93)90005-L)
- Theil E. C. The ferritin family of iron storage proteins. *Advances in enzymology and related areas of molecular biology*. 1990;63: 421–449. <https://doi.org/10.1002/9780470123096.ch7>
- Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., ... Ozoline O. The oligomeric form of the Escherichia coli Dps 3 protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11): 1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>

7. Zhang Y., Fu J., Chee S. Y., Ang E. X., Orner B. P. Rational disruption of the oligomerization of the mini-ferritin *E. coli* DPS through protein–protein interface mutation. *Protein Science*. 2011;20(11): 1907–1917. <https://doi.org/10.1002/pro.731>

8. Antipov S. S., Pichkur E. B., Praslova N. V., ... Turishchev S. Y. High resolution cryogenic transmission electron microscopy study of *Escherichia coli* Dps protein: first direct observation in quasinative state. *Results in Physics*. 2018;11: 926–928. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.059>

9. Паринава Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., ... Турищев С. Ю. Исследования био- наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>

10. Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Y., Turishchev S. Y., Sivakov V. Localization of DPS protein in porous silicon nanowires matrix. *Results in Physics*. 2022;35, 105348. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105348>

11. Паринава Е. В., Антипов С. С., Сиваков В., ... Турищев С. Ю. Локализация молекул белка Dps *E. coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 207–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/1110>

12. Sivakov V. A., Brönstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G. Z., Krause M., Christiansen S. H. Realization of vertical and zigzag single crystalline silicon nanowire architectures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114: 3798–3803. <https://doi.org/10.1021/jp909946x>

13. Lo Faro M. J., Leonardi A. A., D'Andrea C., ... Irrera A. Low cost synthesis of silicon nanowires for photonic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020;31: 34–40. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00672-y>

14. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G. NanoPES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15(5): 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>

15. John F. *Moulder handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Published by Perkin–Elmer Corporation Physical Electronics Division United States of America; 1992. 261 p.

16. *Handbook of the elements and native oxide*. XPS International, Inc.; 1999. 658 p.

17. srdata.nist.gov/xps

18. Hüfner S. (Ed.). Very high resolution photoelectron spectroscopy. In: *Lecture Notes in Physics*. Berlin: Springer; 2007. <https://doi.org/10.1007/3-540-68133-7>

Информация об авторах

Паринава Елена Владимировна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>

parinova@phys.vsu.ru

Антипов Сергей Сергеевич, д. б. н., доцент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3244-1428>

ss.antipov@gmail.com

Sivakov Vladimir, PhD, руководитель группы, Leibniz Institute of Photonic Technology (Jena, Germany).

<https://orcid.org/0000-0002-3272-501X>

vladimir.sivakov@leibniz-ipht.de

Беликов Евгений Александрович, инженер совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8336-2231>

belikov@phys.vsu.ru

Чуvenкова Ольга Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>

chuvenkova@phys.vsu.ru

Какулия Юлия Сергеевна, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>

kakuliia@phys.vsu.ru

Требунских Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2481-2797>

trebunskikh@phys.vsu.ru

Фатеев Кирилл Александрович, лаборант-физик кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

fateev@phys.vsu.ru

Скоробогатов Матвей Сергеевич, студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9051-8174>

mataska7111@gmail.com

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>

ratibor.chumakov@gmail.com

Лебедев Алексей Михайлович, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9998-8941>

lebedev.alex.m@gmail.com

Путинцева Ольга Васильевна, д. б. н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

o.v.putintseva@gmail.com

Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5872-8382>

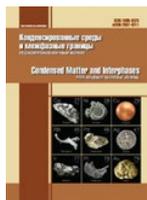
artyukhov@bio.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>

tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022; одобрена после рецензирования 10.12.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.09.2023.



Краткие сообщения

Научная статья

УДК 541.49:547.496.3:546.817

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

Масс-спектрометрия координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II)

М. Ю. Крысин¹, В. Н. Семенов¹, Т. В. Самофалова^{1✉}, Н. М. Овечкина²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко»
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Координационные соединения солей свинца с тиокарбамидом представляют интерес ввиду возможности их практического применения в качестве прекурсоров при осаждении пленок сульфидов металлов. Актуальным является установление взаимосвязи между составом и строением исходных комплексных соединений и структурой формирующихся в результате их термодеструкции сульфидов. В данной работе представлены результаты исследования координационных соединений, образующихся в водном растворе хлорида свинца и тиомочевины.

Строение комплексных соединений было установлено в условиях масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. По данным масс-спектрометрии подтверждено формирование в растворе комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, являющегося прекурсором при осаждении пленок PbS. Показано, что масс-спектрометрическая фрагментация молекулярного иона соединения $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ приводит к образованию иона сульфида свинца.

Полученные данные подтверждают формирование связей «свинец-сера» во внутренней сфере координационного соединения, которые являются фрагментами кристаллической структуры будущего сульфида, образующегося при термолитическом разложении комплекса.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, комплексообразование, сульфид свинца, масс-спектрометрия

Для цитирования: Крысин М. Ю., Семенов В. Н., Самофалова Т. В., Овечкина Н. М. Масс-спектрометрия координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 462–466. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

For citation: Krysin M. Yu., Semenov V. N., Samofalova T. V., Ovechkina N. M. Mass spectrometry of complex compound of dichlorodithiocarbamide lead (II). *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 462–466. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Крысин М. Ю., Семенов В. Н., Самофалова Т. В., Овечкина Н. М., 2023



1. Введение

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения полупроводниковых пленок сульфидов металлов. Образование твердой фазы сульфида может происходить при разложении тиомочевинных координационных соединений (ТКС) в водных растворах [1, 2], при термической деструкции ТКС в процессе пиролиза аэрозоля их раствора [3–6] или сгорания твердых образцов комплексов, содержащих анион-окислитель NO_3^- [7, 8].

Пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке удовлетворяет всем требованиям перечисленных выше факторов для осаждения пленок сульфидов металлов с варьируемыми свойствами [3, 4, 9]. Этот метод основан на термодеструкции тиокарбамидных комплексов, образующихся при взаимодействии катиона металла с атомом серы $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (ТМ). Таким образом, уже в растворе начинают формироваться фрагменты сульфида ($-\text{металл-S}-$), а получающееся координационное соединение является прекурсором в процессе образования сульфида металла. Поэтому актуальным является установление взаимосвязи между составом и строением тиомочевинных комплексов, образующихся в исходном растворе, и строением формируемых таким способом сульфидов.

Ранее было изучено комплексообразование в водных растворах различных солей свинца и тиомочевины и определены области доминирования ТКС свинца, используемых для осаждения пленок PbS [10–13]. В работах [14, 15] было установлено, что при взаимодействии нитрата свинца, тиосульфата натрия и тиомочевины в водных растворах в зависимости от соотношения компонентов формируются комплексы состава $[\text{Pb}(\text{bi-S}_2\text{O}_3)(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Pb}(\text{mono-S}_2\text{O}_3)(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{H}_2\text{O})]$, при термоллизе которых образуется сульфид свинца. В работе [16] с помощью квантово-химического моделирования установлена геометрия координационного соединения $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2(\text{mono-CH}_3\text{COO})_2]$. Целью данной работы является масс-спектрометрическое изучение термоллиза прекурсора дихлородитиокарбамидсвинца (II), образующегося в водном растворе при взаимодействии хлорида свинца и тиомочевины.

2. Экспериментальная часть

ТКС свинца синтезировали в водных растворах хлорида свинца и тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. В

виде твердой фазы комплексы получали при медленном выпаривании растворителя из водных растворов 0.02 моль/л соли свинца и тиомочевины при молярных отношениях $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{SC}(\text{NH}_2)_2}$ от 1:1 до 1:4. Для получения ТКС использовали PbCl_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ марки «ч.».

Строение синтезированных ТКС было установлено масс-спектрометрией. Спектры регистрировались на масс-спектрометре VISION 2000 (MKS Instruments, Inc.) с матричной лазерной десорбционной ионизацией импульсным азотным лазером ($\lambda = 337$ нм). В этом методе скорость десорбции превосходит скорость деструкции [17] и таким образом можно зафиксировать первичные осколочные ионы, образующиеся при фрагментации молекулярного иона комплекса. Предварительно образцы готовили в виде порошка.

3. Результаты и обсуждение

Для исследования направлений фрагментации молекулярного иона ТКС свинца была использована масс-спектрометрия в условиях матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Применение данного метода для установления структуры комплексов $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ оказалось более репрезентативным по сравнению с масс-спектрометрией, основанной на электронной ионизации, вследствие достаточно мягких условий ионизации [17]. Тем не менее, интенсивность пиков молекулярного иона комплекса и ряда осколочных ионов являлась невысокой (табл.).

Следует отметить, что содержание аквакомплексов в растворе незначительно, причем эти соединения образуются, в основном, с координационным числом 1 или 2. В условиях электронной ионизации эти ионы не наблюдаются [18].

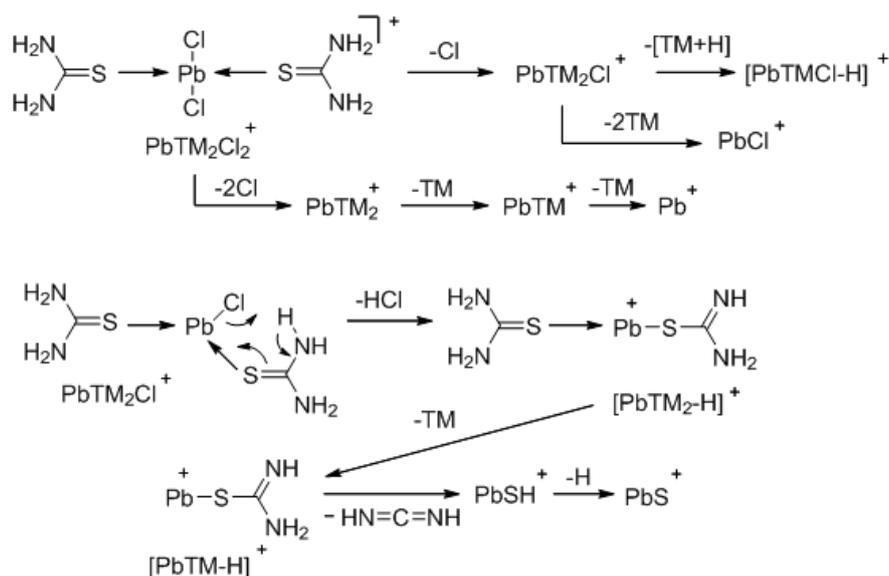
Наиболее вероятными направлениями фрагментации молекулярного иона комплекса $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ являются первоначальное отщепление одного или двух атомов хлора с образованием ионов $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}^+$ и $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2^+$. Дальнейший распад этих ионов происходит с выбросом молекул $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (рис.).

Еще одним направлением фрагментации осколочного иона $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}^+$ является перегруппировка с отщеплением молекулы HCl , приводящая к иону $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2-\text{H}]^+$. Стабилизация последнего происходит в результате выброса диметиометана и приводит к иону PbSH^+ и, далее, к PbS^+ . Вероятно их образование обуславливает формирование пленок PbS . Осаждение слоев происходит в результате наслаивания

Таблица. Интенсивность пиков и масса ионов в условиях масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации комплекса $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$

Ион	Молекулярная формула	Молекулярная масса (m/z), у.е.		Интенсивность пика, %
		Вычислено	Найдено	
$\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2^+$ (молекулярный ион)	$\text{Pb}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$	429.933	*	5
$\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}$	394.946	395.085	20
$[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{-H}]^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S})$	358.987	358.954	90
$[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})\text{Cl-H}]^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S})\text{Cl}$	317.946	317.841	25
$\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$	283.955	283.900	10
$[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})\text{-H}]^+$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S})$	282.977	282.957	100
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})$	243.997	*	*
PbCl^+	PbCl	242.944	*	*
PbSH^+	PbSH	240.956	240.594	8
PbS^+	PbS	239.948	*	*
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})^+$	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})$	225.986	*	*
Pb^+	Pb	207.976	*	*

* Низкая интенсивность


Рис. Схема масс-спектрометрической фрагментации в условиях матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации молекулярного иона комплекса $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$

вания этих фрагментов на поверхности подложки за счет освободившихся валентных возможностей в этих ионах.

Таким образом, в водном растворе PbCl_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ по данным масс-спектрометрии происходит образование координационного соединения, в котором $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ входит во внутреннюю сферу. Фрагментация этого соединения происходит с сохранением, по крайней мере, частично, ковалентной связи Pb-S , поэтому можно

предполагать, что при осаждении сульфидных пленок методом пиролиза аэрозоля тиомочевина выступает в роли донора серы, координируясь к иону металла уже в исходном растворе. Формирование фрагментов структуры сульфида происходит во внутренней сфере координационного соединения, при термическом разложении которого на нагретой подложке формируется слой PbS .

4. Заключение

По данным масс-спектрометрии подтверждено формирование в водном растворе хлорида свинца и тиомочевинны нейтрального координационного соединения дихлородитиокарбамидсвинца (II) $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, при термодеструкции которого получают пленки PbS. Показано, что схема фрагментации молекулярного иона этого координационного соединения включает два альтернативных направления, приводящие к образованию ионов $PbHS^+$ и PbS^+ . Также не исключается фрагментация с последовательным выбросом двух молекул $(NH_2)_2CS$ с формированием $PbCl^+$, однако интенсивность образующихся осколочных ионов достаточно низкая.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006, 217 с.
2. Soonmin H. Deposition of metal sulphide thin films by chemical bath deposition technique: review. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2021;10(1): 45–47. <https://doi.org/10.18576/ijtfst/100108>
3. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2000;2: 50–55. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21847224>
4. Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия. *Журнал общей химии*. 2001; 71(4): 533–537. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23712454&ysclid=ljnhkm8lqa154151168>
5. Mohammad G. F., Pakhuruddin M. Z. Deposited lead sulfide thin films on different substrates with chemical spray pyrolysis technique. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2015;4(3): 215–217. Режим доступа: <https://digitalcommons.aaru.edu.jo/ijtfst/vol4/iss3/10>
6. Abdulnabi R. K. Using spray pyrolysis technique to prepare PbS lead sulfide thin films and study their structural and electrical properties as function of thickness. *International Journal of Soft Computing and Engineering*. 2016;6(4): 60–63. Режим доступа: <https://www.ijscce.org/wp-content/uploads/papers/v6i4/D2902096416.pdf>
7. Тухтаев Р. К., Болдырев В. В., Гаврилов А. И., Ларионов С. В., Мячина Л. И., Савельева З. А. Синтез сульфидов металлов из серосодержащих комплексных соединений методом самораспространяющегося горения. *Неорганические материалы*. 2002;38(10): 1173–1180.
8. Тухтаев Р. К., Гаврилов А. И., Болдырев В. В., Ларионов С. В. Получение порошковых электролюминофоров на основе сульфида цинка в режиме горения. *Доклады Академии наук*. 2004; 395(6): 783–785. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=oqsof>
9. Krunk M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415: 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>
10. Семенов В. Н., Авербах Е. М., Угай Я. А. О взаимодействии солей свинца с тиомочевинной при получении пленок PbS методом пульверизации. *Журнал прикладной химии*. 1980;53(1): 30–34. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890880>
11. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в водных растворах $PbCl_2-N_2H_4CS$. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2010;2: 36–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15608640>
12. Семенов В. Н., Карнушина В. А., Овечкина Н. М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2016;(1): 25–29. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25910296&ysclid=ljnjkb6njw6427245614>
13. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах “ $PbCl_2-N_2H_4CS$ ” при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>
14. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Усов В. Ф., Ларионов А. М., Фитерер И. П. Исследование тиосульфатно-тиомочевинных комплексов свинца. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(1): 123–128. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9603928>
15. Егоров Н. Б., Еремин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Превращения тиосульфатно-тиомочевинных комплексов свинца при нагревании. *Известия Томского политехнического университета*.

2010;317(3): 99–102. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15282243>

16. Семенов В. Н., Наумов А. В., Нечаева Л. С., Малыгина Е. Н. Диацетатодитиокарбамидосвинца как прекурсор для осаждения пленок сульфида свинца. *Физика и химия стекла*. 2020;46(1): 82–89. <https://doi.org/10.31857/s0132665120010151>

17. Лебедев А. Т. *Масс-спектрометрия в органической химии*. М.: ТЕХНОСФЕРА; 2015. 704 с.

18. Заикин В. Г. Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. *Основы масс-спектрометрии органических соединений*. М.: МАИК «Наука/Интерперидика»; 2001. 286 с.

Информация об авторах

Крысин Михаил Юрьевич, д. х. н., доцент, профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4336-8935>
kaf261@rambler.ru

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

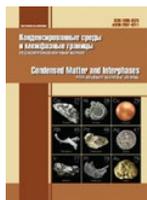
Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Овечкина Надежда Митрофановна, ассистент кафедры химии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5841-0403>
nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023; одобрена после рецензирования 15.07.2023; принята к публикации 15.08.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.



Юбилей

Юбилей профессора Виктора Николаевича Семенова

Ю. М. Бондарев

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация*



1 сентября 2023 года отметил свой юбилейный день рождения декан химического факультета, профессор кафедры общей и неорганической химии ВГУ, доктор химических наук Семенов Виктор Николаевич – ему исполнилось 75 лет!

Область его научных интересов связана с разработкой физико-химической модели формирования и деструкции координационных соединений, позволяющей осуществлять целенаправленный синтез полупроводниковых пленок, сложных композиций и гетероструктур на их основе. За время работы им опубликовано более 600 научных и учебно-методических трудов.

Виктор Николаевич обладает высоким уровнем профессиональной компетентности, свое-

образным методическим мышлением, творческой самостоятельностью. Для нас, коллег, он является не только примером классического педагога, но и образцом порядочности и честности. А сколько студентов – дипломников он дал путевку в жизнь! И они ему очень благодарны и помнят его как незаурядного, энергичного учителя, отличающегося исключительными и яркими педагогическими способностями; как преподавателя, который преподносит сложные вопросы химической науки доступно и наглядно, умеет сосредоточить внимание на главном; как человека, который может подобрать ключик к каждому студенту и настроить его на решение непростых проблем.

Его жизненный путь отмечен многочисленными наградами и званиями. Он «Почетный работник высшего профессионального образования РФ», награжден нагрудным знаком «За заслуги перед Воронежским государственным университетом». В 2021 году стал лауреатом общенациональной премии Российского профессорского собрания «Декан года». И это лишь некоторая часть его достижений и признания заслуг.

Виктор Николаевич пользуется высоким авторитетом среди коллег. Долгое время он является председателем Ученого совета химического факультета, членом Ученого совета Воронежского государственного университета, председателем диссертационного совета 24.2.288.07 (специальности аналитическая химия, органическая химия, химия твердого тела) и заместителем председателя диссертационного совета 24.2.288.04 (специальности неорганическая химия, физическая химия, электрохимия), созданных на базе ВГУ. В настоящее время он главный редактор журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» и

✉ Бондарев Юрий Максимович, к. х. н., доцент, кафедра общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).
bondarev@chem.vsu.ru



член редакционной коллегии журнала «Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация».

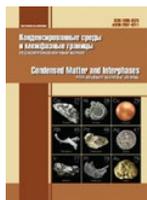
Виктор Николаевич – общительный человек и жизнелюб. Он заряжает всех своей положительной энергетикой и оптимизмом. Его интересуют очень многое – книги, спорт, рыбалка, автомобили и интересные встречи, что он успешно и реализует в своей жизни.

Есть на земле категория людей, которые не хотят и не умеют плохо работать. И за какое бы дело они ни брались, всегда стремятся к совер-

шенству. Таким человеком является Семенов Виктор Николаевич.

От души поздравляем Виктора Николаевича с юбилеем. 75 лет – это возраст, в котором счастливо сочетается энергия, свойственная энергичным людям, и опыт – профессиональный и человеческий. А это значит, что он, совмещая работу на посту декана химического факультета и заведующего кафедрой общей и неорганической химии ВГУ, сможет реализовать свои самые смелые творческие планы.

*Коллектив химического факультета,
кафедры общей и неорганической химии
и редколлегии журнала «Конденсированные среды
и межфазные границы»*



Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>**Preparation, luminescence, and application of LiMeBO₃ borates, Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. Review**

T. N. Khamaganova

*Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of sciences
6 Sakhyanovoy st., Ulan-Ude, Buryatia, Russian Federation***Abstract**

The review summarises and analyses data on the preparation, structure, and spectral-luminescent properties of LiMeBO₃-based borates, Me = bivalent metal.

These polycrystalline borates are prepared traditionally by solid-phase reactions and self-propagating high-temperature synthesis and its modifications based on a combustion reaction.

Frameworks of lithium borates with alkaline earth metals, zinc, and cadmium are formed from large metal polyhedra between which there are boron-oxygen triangles isolated from each other. Doping with rare-earth and heavy metal ions leads to the formation of solid solutions which normally have defective structures. Doped activator ions often become the main part of the luminescence centre in the phosphor. The luminescent properties of ions of rare-earth elements arise from the possibility of electronic transitions between states within the 4f-configuration. The paper discusses the most likely mechanisms of charge compensation during heterovalent substitution in LiMeBO₃ borates (co-doping and formation of cation vacancies). It is shown that charge compensation during the combined introduction of ions of REEs and alkali metals into the structure has a positive effect on the emission yield. The review considers the results of thermoluminescent, upconversion, and photoluminescent properties and processes and phenomena that cause them. It also explains the mechanism of resonance energy transfer from the sensitiser to the activator using the example of Yb³⁺→Er³⁺.

It discusses the possibility of using the considered borates as phosphors that emit green, blue, and red light in white LEDs and as effective materials for personnel neutron dosimetry and the dosimetry of weak ionising radiation.

Keywords: Polycrystalline borates, Solid-phase synthesis, Combustion method, LEDs, Thermoluminescence, Green phosphor, Sensitisation
Funding: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (the government order to the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, project No. 0273–2021-0008).

For citation: Khamaganova T. N. Preparation, luminescence, and application of LiMeBO₃ borates, Me= Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 311–332. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11311>**Interdiffusion in the formation of thin niobium films on single-crystal silicon under vacuum annealing conditions**N. N. Afonin¹, V. A. Logacheva²¹*Voronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation*²*Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation***Abstract**

For the design of technological process for creating device structures based on niobium and single-crystal silicon with the desired properties, empirical and theoretical knowledge about the solid-phase interaction process in the system of a thin niobium film is required. The purpose of the research was a comprehensive study of the redistribution of components during the formation of thin niobium films on single-crystal silicon obtained by magnetron-assisted sputtering followed by vacuum annealing.

The structure and phase composition were studied by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy. Distribution of components along the depth was determined using the Rutherford backscattering spectrometry.

The traditional experimental method for studying the process of interdiffusion of components in binary macroscopic systems is the placing of inert marks. However, the use of this method in systems containing thin films is hindered by the comparable thicknesses of the films and marks. This circumstance makes the mathematical modelling the most convenient method for the analysis of the interdiffusion process in thin-film systems.

The interdiffusion model during the formation of polycrystalline niobium film – single-crystal silicon systems, developing the Darken's theory for the limited solubility components was proposed. Grain boundary diffusion of silicon in the intergrain space of a polycrystalline niobium film was proposed. Numerical analysis of the experimental distribution of concentrations within the model established that silicon is the dominant diffusant in the studied system. The temperature dependence of the individual diffusion coefficient of silicon $D_{Si} = 3.0 \cdot 10^{-12} \exp(-0.216 \text{ eV}/(kT)) \text{ cm}^2/\text{s}$ in the temperature range 423–773 K was determined.

The model is applicable to the description of the redistribution of components in the thin niobium film – single-crystal silicon system prior to synthesis conditions providing the chemical interaction of the metal with silicon and the formation of silicides. It illustrates the



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

mechanism of the possible formation of silicide phases not by layer-by-layer growth at the Nb/Si grain boundary, but in its vicinity due to deep mutual diffusion of the components.

Keywords: Reactive interdiffusion, Limited solubility, Thin films, Niobium, Single-crystal silicon, Magnetron-assisted sputtering, Vacuum annealing, Rutherford backscattering spectrometry, Simulation method, Darken's theory

Acknowledgements: X-ray phase analysis and studied by atomic force microscopy were carried out using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment <https://ckp.vsu.ru/>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Interdiffusion in the formation of thin niobium films on single-crystal silicon under vacuum annealing conditions. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 333–342. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11311>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11257>

Biocatalysts based on complexes of carbon nanomaterials with cysteine proteases

S. S. Goncharova¹, E. A. Shchegolevatykh¹, D. A. Zhukalin¹, M. G. Holyavka^{1,2}, V. G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Sevastopol State University,

33 Universitetskaya str., Sevastopol 299053, Russian Federation

Abstract

The purpose of the research is to develop and study biocatalysts based on complexes of cysteine proteases with fullerenes and carbon nanotubes.

During the formation of ficin complexes with fullerenes and carbon nanotubes, the activity of hybrid preparations was 70 and 45%, respectively. During the formation of papain complexes with fullerenes and carbon nanotubes, the proteolytic ability of the enzyme remained at the same level for the samples with fullerene and decreased by 27% for the preparations with carbon nanotubes. The formation of bromelain complexes with fullerenes and carbon nanotubes contributed to a decrease in the proteolytic activity of the biocatalyst by 18 and 48% as compared to the free enzyme. While determining the stability of complexes of nanomaterials and cysteine proteases during a 7-day incubation in 0.05 M tris-HCl buffer (pH 7.5) at 37 °C, we noticed a decrease in the proteolytic activity of the samples.

Complexation with carbon nanoparticles and fullerenes increased the stability of ficin and bromelain, while the stability of papain in the complexes remained unchanged.

Keywords: Cysteine proteases, Ficin, Papain, Bromelain, Fullerenes, Carbon nanotubes

Acknowledgements: The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2023–2025, project No. FZGU-2023-0009.

For citation: Goncharova S. S., Shchegolevatykh E. A., Zhukalin D. A., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. Biocatalysts based on complexes of carbon nanomaterials with cysteine proteases. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 343–349. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11257>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

Formation of plasmon-exciton nanostructures based on quantum dots and metal nanoparticles with a nonlinear optical response

A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, A. S. Perepelitsa, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The establishment of the conditions for the formation of nanostructures with plasmon-exciton interaction based on quantum dots and plasmonic nanoparticles that provide unique nonlinear optical properties is an urgent task. The study demonstrates the formation of plasmon-exciton nanostructures based on hydrophilic colloidal Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Ag₂S quantum dots and metal nanoparticles.

Transmission electron microscopy and optical absorption and luminescence spectroscopy were used to substantiate the formation of plasmon-exciton hybrid nanostructures. The phase composition of the studied samples was determined by X-ray diffraction. The results obtained using ARLX'TRA diffractometer (Switzerland) indicated a cubic crystal structure (*F43m*) of synthesised Zn_{0.5}Cd_{0.5}S quantum dots and monoclinic (*P2₁/C*) crystal lattice of Ag₂S. Transmission electron microscopy revealed that plasmonic nanoparticles are adsorption centres for quantum dots. The average sizes of the studied samples were determined: colloidal Ag₂S quantum dots (2.6 nm), Zn_{0.5}Cd_{0.5}S (2.0 nm) and metal nanoparticles: silver nanospheres (10 nm) and gold nanorods (4x25 nm). The transformation of the extinction spectra of the light and the luminescence quenching of quantum dots have been established in mixtures of quantum dots and plasmonic nanoparticles. The nonlinear optical parameters of the studied samples were determined using the Z-scanning method at wavelengths of 355 and 532 nm in the field of nanosecond laser pulses. The conditions for the formation of hybrid nanostructures that provide an increase of the coefficient of nonlinear absorption of laser pulses (355 and 532 nm) up to 9 times with a duration of 10 ns due to the reverse saturable absorption occurring due to cascade two-quantum transitions in the intrinsic and local states of colloidal quantum dots and the suppression of nonlinear refraction, were determined.

The observed changes were explained by the manifestation of the Purcell effect on the states of quantum dots in the presence of nanoresonators (gold nanorods and silver nanospheres). The results of these studies create new opportunities for the development of original systems for controlling the intensity of laser radiation, as well as quantum sensors of a new generation.

Keywords: Nonlinear refraction, Nonlinear absorption, Quantum dot, Ag₂S, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Plasmonic nanoparticle, Z-scan

Funding: The study was supported by the grant of the President of the Russian Federation No. MK-4408.2022.1.2

Acknowledgements: the study of structural properties by transmission electron microscopy and X-ray diffraction were carried out using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

For citation: Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S. Formation of plasmon-exciton nanostructures based on quantum dots and metal nanoparticles with a nonlinear optical response. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11259>

Structure and composition of a composite of porous silicon with deposited copper

A. S. Lenshin^{1,2}, K. B. Kim², B. L. Agapov¹, V. M. Kashkarov¹, A. N. Lukin¹, S. I. Niftaliyev²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State University of Engineering Technologies,

Revolution Avenue, 19, Voronezh 394036, Russian Federation

Abstract

Porous silicon is a promising nanomaterial for optoelectronics and sensorics, as it has a large specific surface area and is photoluminescent under visible light. The deposition of copper particles on the surface of porous silicon will greatly expand the range of applications of the resulting nanocomposites. Copper was chosen due to its low electrical resistivity and high resistance to electromigration compared to other metals. The purpose of this research was to study changes in the structure and composition of porous silicon after the chemical deposition of copper.

Porous silicon was obtained by the anodisation of monocrystalline silicon wafers KEF (100) (electronic-grade phosphorus-doped silicon) with an electrical resistivity of 0.2 Ohm-cm. An HF solution in isopropyl alcohol with the addition of H₂O₂ solution was used to etch the silicon wafers. The porosity of the samples was about 70 %. The porous silicon samples were immersed in copper sulphate solution (CuSO₄·5H₂O) for 7 days. We used scanning electron microscopy, IR spectroscopy, and ultrasoft X-ray emission spectroscopy to obtain data on the morphology and composition of the initial sample and the sample with deposited copper. The chemical deposition of copper on porous silicon showed a significant distortion of the pore shape as well as the formation of large cavities inside the porous layer. However, in the lower part the pore morphology remained the same as in the original sample. It was found that the chemical deposition of copper on porous silicon leads to copper penetrating into the porous layer, the formation of a composite structure, and it prevents the oxidation of the porous layer during storage. Thus, it was demonstrated that the chemical deposition of copper on a porous silicon surface leads to visible changes in the surface morphology and composition. Therefore, it should have a significant impact on the catalytic, electrical, and optical properties of the material.

Keywords: Porous silicon, Composites, Copper, Ultrasoft X-ray emission Spectroscopy, Electronic structure

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 22-73-0154.

For citation: Lenshin A. S., Kim K. B., Agapov B. L., Kashkarov V. M., Lukin A. N., Niftaliyev S. I. Structure and composition of a composite of porous silicon with deposited copper. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 359–366. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11259>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11260>

A study of the local atomic structure the environment of zinc ions of different concentrations during their interaction with the arachidic acid Langmuir monolayer

V. Yu. Lysenko¹, M. A. Kremennaya¹, S. N. Yakunin², A. V. Rogachev², G. E. Yalovega¹

¹Southern Federal University

105/42 Bolshaya Sadovaya st., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation

²National Research Centre “Kurchatov Institute”

1 Academician Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

Abstract

Vital cellular processes depend on the controlled transport of metal ions across biological membranes. A biological membrane is a complex system consisting of lipids and proteins, that is why simplified systems, in particular monomolecular layers, are used to model it.

This work presents the results of a study of the interaction of zinc ions from the aqueous subphase with the Langmuir monolayer of arachidic acid. The study was carried out for the first time and used total external reflection X-ray absorption spectroscopy. It considers the influence of the concentration of a ZnCl₂ aqueous subphase solution on the local environment of zinc ions when interacting with the lipid monolayer immediately after its formation.

The theoretical analysis of experimental XANES spectra showed that one of the interaction ways of arachidic acid molecules with zinc ions immediately after the monolayer formation is an intramolecular interaction with the formation of spodium bonds between the zinc cation and the OH carboxyl group of arachidic acid.

Keywords: arachidic acid, X-ray absorption spectroscopy, total external reflection, lipid layer, Langmuir bath, subphase, thin films

Funding: The study was supported by the grant of the President of the Russian Federation (grant No. MK-2767.2021).

For citation: Lysenko V. Yu., Kremennaya M. A., Yakunin S. N., Rogachev A. V., Yalovega G. E. A study of the local atomic structure the environment of zinc ions of different concentrations during their interaction with the arachidic acid Langmuir monolayer. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 367–372. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11260>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

Hydrogen permeability of 48Cu52Pd cold-rolled alloy foil and different methods of its surface pretreatment

N. B. Morozova¹, L. E. Sidiyakina¹, A. I. Dontsov^{1,2}, A. V. Vvedenskii¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

20 letiya Oktyabrya st., 84, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

The process of atomic hydrogen penetration into the metal phase is complicated by the phase-boundary transition from the liquid and/or gas phase. That is why the cleanliness of metal and alloy surfaces is of particular importance. The purpose of this work was to determine the effect of surface pretreatment using photon pulses, ultrasound, and potential cycling on the parameters of hydrogen permeability for 48Cu52Pd metal cold-rolled membranes.

The study was focused on a foil of copper-palladium homogeneous alloy with 48 at. % Cu and 52 at. % Pd composition. The studied samples were obtained by cold rolling and their thickness were 10 and 16 μm. Surface pretreatment included rinsing in acetone, using ultrasound,

pulsed photon treatment, and quadruple potential cycling over a wide range of potentials. Electrochemical studies included cyclic voltammetry and cathode-anodic chronoamperometry in a deaerated 0.1 M H₂SO₄ solution. Hydrogen permeability was calculated using mathematical models for samples of finite and semi-infinite thickness.

It was found that the surface treatment of a 48Cu52Pd foil with photon pulses leads to both an increase in the ionisation rate of atomic hydrogen and an increase in the roughness of the foil surface. The diffusion coefficient of atomic hydrogen does not depend on the method of surface pretreatment with ultrasound and photon pulses. The extraction rate constant for the extraction of the atomic hydrogen after photon treatment increases, which facilitates the processes of both H introduction and ionisation due to the release of active centres of the surface. Electrochemical cleaning of the surface during the quadruple potential cycling contributes to the growth of the extraction rate constant for the extraction of atomic hydrogen.

Keywords: 48Cu52Pd foil, Cold rolling, Hydrogen permeability, Surface pretreatment, Pulsed photon treatment, Ultrasound

Funding: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2023-2025, project No. FZGU-2023-0006.

For citation: Morozova N. B., Sidiyakina L. E., Dontsov A. I., Vvedenskii A. V. Hydrogen permeability of 48Cu52Pd cold-rolled alloy foil and different methods of its surface pretreatment. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 373–382. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11261>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

Composition and thermoelectric properties of structures based on iron silicide grown by pulse laser deposition

D. E. Nikolichev, R. N. Kriukov, A. V. Nezhdanov, A. V. Zdoroveyshchev, Yu. M. Kuznetsov, V. P. Lesnikov, D. A. Zdoroveyshchev, M. V. Dorokhin, P. B. Demina, A. A. Skrylev

Lobachevsky University,

23 Gagarin av., Nizhny Novgorod 603022, Russian Federation

Abstract

Silicon compounds have a wide range of electrical properties. In particular, the possibility of creating thermoelectric converters based on them looks extremely attractive. The use of most silicides as thermoelectrics today is limited by their low efficiency. The development of approaches consisting in the creation of low-dimensional structures using non-equilibrium formation methods is one of the priority directions for improving the properties of thermoelectric generators. Determination of the effect of technological regimes on the structure, phase-chemical composition and thermoelectric properties of metal-silicide structures is a key task, the solution of which will allow creating highly efficient thermoelectric generators based on them.

Thin-film structures with a layer thickness of ~50 nm formed at different growth temperatures by pulsed laser deposition on two types of substrates: sapphire and gallium arsenide coated with an Al₂O₃ nanolayer were studied in this work. On the formed samples, a chemical analysis and a study of the phase composition were performed. Chemical analysis was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy with the chemical composition depth profiling. The phase composition was studied by Raman spectroscopy. In addition, analysis of the elements in the films was carried out by X-ray spectral microanalysis based on a scanning electron microscope. To determine the thermoelectric properties of the formed thin-film structures, the temperature dependences of the Seebeck coefficient and the electrical conductivity coefficient were recorded.

The dependence of the thermoelectric characteristics of iron silicide films on the phase composition is analyzed. In particular, measurements of the thermoelectric properties of FeSi_x thin-film structures registered the manifestation of a strong thermoelectric effect in layers with the maximum number of chemical bonds between iron and silicon. The parameters of the growth process at which the most effective formation of iron-silicon chemical bonds is achieved were determined using the method of X-ray photoelectron spectroscopy. Line shifts from the beta phase of iron disilicide were found in the Raman spectra and the reasons for their appearance were proposed.

Keywords: Iron silicide, Thermoelectric, Pulsed laser deposition, Composition, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy

Funding: The work was carried out within the framework of the project N-487-99 under the program of strategic academic leadership «Priority-2030».

For citation: Nikolichev D. E., Kriukov R. N., Nezhdanov A. V., Zdoroveyshchev A. V., Kuznetsov Yu. M., Lesnikov V. P., Zdoroveyshchev D. A., Dorokhin M. V., Demina P. B., Skrylev A. A. Composition and thermoelectric properties of structures based on iron silicide grown by pulse laser deposition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 383–391. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

Features of the resistive response to ozone of semiconductor PdO sensors operating in thermomodulation mode

S. V. Ryabtsev¹, N. Yu. Obvintseva², V. V. Chistyakov³, A. A. K. Al-Habeeb¹, A. V. Shaposhnik⁴, S. Yu. Turishchev¹, E. P. Domashevskaya¹

¹*Voronezh State University,*

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²*University of Science and Technology «MISIS»,*

4 Leninskiy pr., Moscow 119049, Russian Federation

³*Ioffe Institute,*

26 Polytekhnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

⁴*Voronezh State Agrarian University named after Peter the Great*

1 Michurin st., Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

This work is dedicated to the issue of increasing the selectivity of semiconductor PdO sensors in case of ozone detection.

Thin PdO films were obtained using thermal sputtering of Pd and its subsequent oxidation. We characterised the obtained material using X-ray diffraction analysis and optical spectroscopy. We studied the gas-sensing properties of thin films in the mode of periodically changing temperature. The use of the thermal modulation mode allowed discovering the extremes of the resistive response of the PdO sensor in ozone, which helped to increase the selectivity of the sensor while detecting this gas.

We suggested a possible mechanism of ozone chemisorption, which determined the specific form of the thermally modulated PdO response. The studies of the resistive response of PdO sensors under the conditions of ultraviolet illumination confirmed the suggested mechanism of ozone chemisorption.

Keywords: Semiconductor gas sensors, Palladium oxide, Ozone, Thermal modulation mode, Features of resistive response of sensors, Oxygen chemisorption mechanism, Oxygen chemisorption under the conditions of UV illumination

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 20-03-00901; 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 2020–2022, project No. FZGU-2020-0036; the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, agreement No. 075-15-2021-1351, regarding automation of electrophysical measurements.

For citation: Ryabtsev S. V., Obvintseva N. Yu., Chistyakov V. V., Al-Habeeb A. A. K., Shaposhnik A. V., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Features of the resistive response to ozone of semiconductor PdO sensors operating in thermomodulation mode. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11264>

Features of the molecular composition of dental biofilm in patients depending on the degree of caries and the method of its prevention: synchrotron FTIR spectroscopic studies

P. V. Seredin¹, D. L. Goloschapov¹, V. M. Kashkarov¹, N. S. Builov¹, Yu. A. Ippolitov², I. Yu. Ippolitov², J. Vongsvivut³

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Medical University,

10 Studentcheskaya st., Voronezh 394036, Russian Federation

³Australian Synchrotron (Synchrotron Light Source Australia Pty LTD),

800 Blackburn Road, Clayton, Victoria 3168, Australia

Abstract

The article studies the molecular composition of dental biofilm in healthy people and patients with multiple caries lesions during several stages of exogenous and endogenous preventive measures.

The observed changes in the IR spectra registered during different stages of the experiment indicate a lack of balance between demineralisation and mineralisation of hard tissues resulting from different absorption mechanisms of agents applied exogenously and endogenously. All the observed changes result from the difference in the microbiota in healthy patients and patients with caries, as well as the difference in the microbiota caused by the impact of preventive agents on biofilm.

Keywords: Biofilm, Molecular properties, Endogenous and exogenous preventive methods, IR microspectroscopy, Synchrotron radiation

Funding: This study was supported by Russian Science Foundation, grant No. 23-15-00060.

Acknowledgements: Access to scientific equipment and methodology was provided by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, agreement No. 075-15-2021-1351.

The IRM studies were conducted by means of ANSTO's Australian Synchrotron.

For citation: Seredin P. V., Goloschapov D. L., Kashkarov V. M., Builov N. S., Ippolitov Yu. A., Ippolitov I. Yu., Vongsvivut J. Features of the molecular composition of dental biofilm in patients depending on the degree of caries and the method of its prevention: synchrotron FTIR spectroscopic studies. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 398–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11264>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

Heat capacities and thermal expansion coefficients of iron triad metals

S. V. Terekhov

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering

72 R. Luxembourg st., Donetsk 83114, Russian Federation

Abstract

One of the complex problems relating to the thermodynamics of a substance is creating an adequate description of its thermal properties. For example, the Einstein and Debye models (as well as in various modifications of these models) the heat capacity is calculated only when mechanical vibrations of the lattice are taken into account. This leads to the impossibility of describing the increase in heat capacity with increasing temperature for most substances, including iron triad metals. In addition, there is not a single theoretical construction capable of calculating the temperature dependences of the heat capacity and thermal expansion coefficient during polymorphic transformations and structural, magnetic and other phase transitions in the system. They appear on the charts in the form of final jumps, peaks and holes. As a result, there is a need to develop a new approach to the calculation of thermal characteristics. It should take into account the occurrence of local equilibrium in small areas in initially non-equilibrium metal samples for research. The nonequilibrium of a sample can be caused by the presence of impurity atoms, defects, volatile components in it, residual stresses, the occurrence of irreversible processes, etc. For the analytical description of arrays of measured values, experimenters use different exponential expressions in different temperature intervals, sometimes with negative powers. Such theoretical and experimental approaches cannot be considered satisfactory. Therefore, for the creation of the new model, it is necessary to choose such values that would be sensitive to changes in the state of the system. Within the framework of the proposed model of a two-phase locally equilibrium region, such quantities are the absolute temperature of the system, the order parameter in the form of the difference in volume fractions of coexisting ideal phases, the phase composition of the ordering phase, and its derivative with respect to temperature. The developed model allows to calculate the temperature dependences of the heat capacities and coefficients of thermal linear expansion of the iron triad metals (Fe, Co, Ni) with a change in the aggregation state (crystal - liquid), the presence of structural, magnetic and other phase transitions.

It has been shown that the used expressions adequately describe the experimental data in a wide temperature range, and also allow to extend the plotted curves to experimentally unexplored regions. A possible structural transition in cobalt at a temperature of about 1600 K, the existence of which requires additional experiments, was established. The obtained expressions are distinguished by their simplicity and universality of applicability; they can be used to create an automatic calculation of the thermophysical properties of not only iron triad metals, but also other solid substances.

Keywords: Thermodynamic model, Order parameter, Structural rearrangement, Polymorphic transformations, Transition metal

For citation: Terekhov S. V. Heat capacities and thermal expansion coefficients of iron triad metals. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11265>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

Temperature influences of the interfacial layer in MOS (Pt/TiO₂/Si) structures

H. D. Chandrashekhara, P. Poornima

Government science college (Autonomous), Department of Physics,
Hassan 573201, Karnataka, India

Abstract

In this paper present *I-V* and *C-V* electrical characteristics of MOS (Pt/TiO₂/Si) were reported. In the *I-V* characteristics the various electric parameter estimated such as the ideality factor (*n*), barrier height (Φ_B), leakage current (*I_c*) and saturation current (*I_s*) were estimated and further analyzed with Cheung functions.

These electrical parameters were observed to be varying with heat treatment. The *C-V* characteristics, flat band voltage (*V_{fb}*), interface trap density (*D_{it}*), effective charge density (*N_{eff}*) and oxide trapped charge (*Q_{ot}*) were estimated and analyzed. The variation of these values with annealing temperature was correlated with restructuring and rearrangement of TiO₂/SiO₂ atoms at the metal/silicon interface. The hysteresis loop in counter clock wise voltage between -1 V to 1 V at 1 MHz frequency, after 600 °C heat treatment show the strong accumulation region, this may be due to the reduced interface trapped charge and dangling bond.

Keywords: Leakage current, Ideality factor, Flat band voltage, Oxide trapped charge

Acknowledgement: Authors would like to thank Indian Nano electronics User's Programme, Centre for Nano Science and Engineering (CeNSE). One of the author (HDC) thank all the staff of GSC, Hassan, for their moral support to do the research work.

For citation: Chandrashekhara H. D., Poornima P. Temperature influences of the interfacial layer in MOS (Pt/TiO₂/Si) structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 415–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

Sedimentation of bentonite suspensions under the influence of low molecular weight polymers based on amino ester salts

D. Yu. Vandyshev¹, O. V. Sleptsova¹, V. Yu. Gazin¹, S. A. Malyutin², N. R. Malkin², Kh. S. Shikhaliev¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²JSC Petrochem,

14, Rabochaya st., Belgorod 308017, Russian Federation

Abstract

Among the available technologies for treating natural and wastewater from clay materials, coagulation/flocculation is the most common method due to its high efficiency, simplicity, and cost-effectiveness. Inorganic coagulants such as aluminum sulfate and ferric chloride, widely used as destabilizing agents for colloidal particles, have several significant drawbacks: low efficiency and toxicity. Organic reagents of both natural and synthetic origin are a good alternative.

This work is devoted to the evaluation of the flocculation action of new reagents, which are low molecular weight polymers based on amino ester salts on clay suspensions, as well as the selection of their optimal concentration, providing the maximum sedimentation rate.

Studies have shown that amino ester salts can be effectively used for the treatment of water-clay suspensions. An important factor is the nature of the anion used, which has a significant influence on the coagulation ability of esters. Thus, 40–50 % (wt.) aqueous solutions of amino ester chlorides added to clay suspensions in an amount not exceeding 0.1% (vol.) can be used to thicken clay suspensions. At the same time, aqueous solutions of amino ester bromides regardless of the concentration, introduced into bentonite suspensions of 0.1–0.4 % (vol.), contribute to improved sedimentation, reducing viscosity, and increasing filtration capacity. These results allow us to recommend the use of amino ester chlorides as a thickener in the preparation of drilling muds for strengthening the walls of wells during drilling, and bromides – for flocculation of bentonite suspensions in oil production.

Keywords: Flocculation, Coagulation, Amino esters, Sedimentation rate, Rheological properties, Bentonite, Drilling fluid

Funding source: The results were obtained as part of the work supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

Acknowledgments: Research results were partially obtained on the equipment of the Collective Use Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

For citation: Vandyshev D. Yu., Sleptsova O. V., Gazin V. Yu., Malyutin S. A., Malkin N. R., Shikhaliev Kh. S. Sedimentation of bentonite suspensions under the influence of low molecular weight polymers based on aminoether salts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 424–434. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

Inhibitors of chloride corrosion of reinforcement steel in concrete based on derivatives of salts of carboxylic acids and dimethylaminopropylamine

O. A. Kozaderov, D. S. Shevtsov, M. A. Potapov, I. D. Zartsyn, S. N. Grushevskaya, A. A. Kruzhilin, E. A. Ilina, K. A. Tkachenko, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

In our study, we synthesised derivatives of salts of carboxylic acids and dimethylaminopropylamine: 3-(dimethylamino)propyl-1-ammonium acetate, 3-(dimethylamino)propyl-1-ammonium hexanoate, 3-(dimethylamino)propyl-1-ammonium octanoate, and 3-(dimethylamino)

propyl-1-ammonium terephthalate. The structures of the molecules of the obtained substances were confirmed using physical methods: Fourier-transform infrared spectroscopy, NMR spectroscopy, and HPLC.

Electrochemical methods (voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy) and quantum chemical modeling were used to assess the inhibitory effect of the synthesised substances with regard to 35GS reinforcement steel. Experiments were conducted in a water extract from a mortar simulating concrete pore solution in the presence of chlorides inducing pitting corrosion. 3-(dimethylamino)propyl-1-ammonium terephthalate is expected to have the highest degree of protection (up to 71%) at a concentration of 2.0 g·dm⁻³. The highest degree of protection for the derivatives with alkyl radicals is 41–46% in a range of concentrations from 0.5 to 2.0 g·dm⁻³. The results of potentiodynamic measurements and quantum chemical modeling were close. Average level of degree of protection can be explained by a high concentration of chlorides in the model solution (1.00 mol·dm⁻³). The effectiveness of the obtained substances is to be further studied using fine-grained concrete. This will help to assess the impact of the additives on the capillary pore structure (permeability) of concrete and the concentration of chlorides.

Keywords: Reinforcement steel, Reinforced concrete, Corrosion inhibitors, Chlorides, Dimethylaminopropylamine derivatives

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation (RSF), project No. 22-23-01144, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01144/>

For citation: Kozaderov O. A., Shevtsov D. S., Potapov M. A., Zartsyn I. D., Grushevskaya S. N., Kruzhilin A. A., Ilina E. A., Tkachenko K. A., Shikhaliev Kh. S. Inhibitors of chloride corrosion of reinforcement steel in concrete based on derivatives of salts of carboxylic acids and dimethylaminopropylamine. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 435–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11396>

Evaluation of the inhibitory effect of some derivatives of salts of long-chain carboxylic acids in relation to pitting corrosion of reinforcing steel in concrete

O. A. Kozaderov, D. S. Shevtsov, M. A. Potapov, I. D. Zartsyn, S. N. Grushevskaya, A. A. Kruzhilin, E. A. Ilina, K. A. Tkachenko, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Derivatives of salts of long chain carboxylic acids and dimethylaminopropylamine, including those similar in composition to vegetable oils were synthesized. The structure of the molecules of new substances was reliably confirmed using physical methods of IR-Fourier spectroscopy, NMR spectroscopy, and HPLC.

The inhibitory effect of the synthesized substances on 35GS grade reinforcing steel was assessed using voltammetry. Experiments were carried out in an aqueous extract from a mortar, simulating the concrete pore solution, in the presence of chlorides as activators of pitting corrosion, as well as in samples of fine-grained concrete with periodic immersion in a chloride solution. It was found that 3-(dimethylamino)propyl-1-ammonium stearate did not exhibit an inhibitory effect. The introduction of salts of fatty acids of coconut and sunflower oils increased the anti-corrosion properties. The degree of protection was 40-44% in aqueous solutions and 30-32% for concrete samples.

The time before the onset of corrosion in concrete samples was found to increase by 1.75 times compared to the control composition without additives.

Keywords: Reinforcing steel, Reinforced concrete, Corrosion inhibitors, Chlorides, Long-chain salts carboxylic acids

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation (RSF), project no. 22-23-01144, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01144/>

For citation: Kozaderov O. A., Shevtsov D. S., Potapov M. A., Zartsyn, I. D., Grushevskaya S. N., Kruzhilin A. A., Ilina E. A., Tkachenko K. A., Shikhaliev Kh. S. Evaluation of the inhibitory effect of some derivatives of salts of long-chain carboxylic acids in relation to pitting corrosion of reinforcing steel in concrete. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 445–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11398>

Localization of the *E. coli* Dps protein molecules in a silicon wires under removal of residual salt

E. V. Parinova¹, S. S. Antipov^{1,2}, V. Sivakov³, E. A. Belikov¹, O. A. Chuvenkova¹, I. S. Kakuliia¹, S. Yu. Trebunskikh¹, K. A. Fateev¹, M. S. Skorobogatov¹, R. G. Chumakov¹, A. M. Lebedev⁴, O. V. Putintseva¹, V. G. Artyukhov¹, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Institute of Cell Biophysics of the Russian Academy of Sciences,

3 Institutskaya ul., Pushchino 142290, Russian Federation

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Department Functional Interfaces,

Albert Einstein Str. 9, 07745 Jena, Germany

⁴National Research Center “Kurchatov Institute”,

1 Akademiya Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

Abstract

The work is related to the removal of residual salts in hybrid structures formed as a result of silicon wires arrays combining with a nanomaterial of natural origin – bacterial ferritin-like protein Dps. The study of the morphology and composition of the surface and the bulk part of the hybrid structure as a result of combination and subsequent washing in water was carried out.

The method of metal-assisted wet chemical etching was used to obtain silicon wires arrays. To obtain recombinant protein, *Escherichia coli* BL21*(DE3) cells with chromatographic purification were used as producers. The combination of silicon wires with protein molecules was carried out by layering them in laboratory conditions, followed by drying. The residual salt found earlier in the hybrid material was removed by washing in water. The resulting hybrid material was studied by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. A well-proven complementary combination of scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy together with ion etching was used to study the morphology of the hybrid material “silicon wires – bacterial protein Dps” and the composition with physico-chemical state respectively.

In arrays of silicon wires with a wire diameter of about 100 nm and a distance between them from submicron to nanometer sizes, protein was found as a result of layering and after treatment in water. At the same time, the amount of residual NaCl salt is minimized on the surface of the hybrid structure and in its volume.

The obtained data can be used in the development of coating technology for the silicon wires developed surface available for functionalization with controlled delivery of biohybrid material.

Keywords: Nanostructures, Biomolecules, Hybrid materials, Developed surface, Recombinant ferritin-like protein Dps, Silicon wires, Scanning Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation (Project 19-72-20180). The work is supported under scholarship of the President of Russian Federation SP-189.2021.1 for young scientists in part of the silicon wires arrays formation, the methodology of work with protein molecules from *E.coli* cell material. V.S. gratefully acknowledges financial support by the German Research Foundation (DFG) under Grant SI 1893/18-1.

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Fateev K. A., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Putintseva O. V., Artyukhov V. G., Turishchev S. Yu. Localization of the *E.coli* Dps protein molecules in a silicon wires under removal of residual salt. *Condensed Matter and Interphases*. 2023; 25(3): 454–461. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11398>

Short communications

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>

Mass spectrometry of complex compound of bis-thiourea-lead (II) chloride

M. Yu. Krysin¹, V. N. Semenov¹, T. V. Samofalova¹, N. M. Ovechkina²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko,

10 Studencheskaya st., Voronezh 394036, Russian Federation

Abstract

Complex compounds of lead salts and thiourea are of interest due to the possibility of their practical application as precursors in the deposition of metal sulphide films. It is relevant to establish the relationship between the composition and structure of the initial complex compounds and the structure of the sulphides formed as a result of their thermal destruction. This paper presents the results of studying the complex compounds formed in an aqueous solution of lead chloride and thiourea.

The structure of the complex compounds was determined by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry. The mass spectrometry data confirmed the formation of the $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ complex in the solution, which is a precursor in the deposition of PbS films. It was demonstrated that mass spectrometry fragmentation of the molecular ion of the $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ compound leads to the formation of a lead sulphide ion.

The obtained data confirm the formation of the lead-sulphur bonds in the inner sphere of the complex compound, which are fragments of the crystal structure of the prospective sulphide formed during the thermolysis of the complex.

Keywords: thiourea complex compounds, complexation, lead sulphide, mass spectrometry

For citation: Krysin M. Yu., Semenov V. N., Samofalova T. V., Ovechkina N. M. Mass spectrometry of complex compound of dichlorodithiocarbamide lead (II). *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 462–466. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11268>