

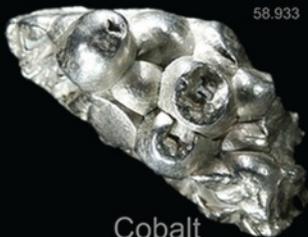
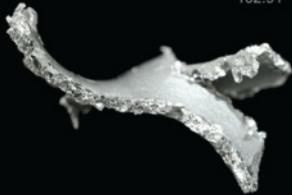
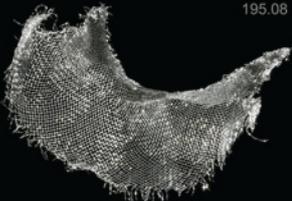
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 26, № 1
Vol. 26, No. 1
2024

<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 26, № 1, 2024

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 25.03.2024

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 21,4
Тираж 50 экз. Заказ

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, 2024

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)

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 Ваба, 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

Абрамова Е. Н., Козлов Р. Ю., Сыров Ю. В., Хохлов А. И., Пархоменко Ю. Н.

Современные научные и практические решения в технологии изготовления подложек полупроводниковых соединений A^3B^5 . Обзор

Бирюков А. И., Козадеров О. А., Батманова Т. В.

Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор

Шапошник В. А.

Перспективы мембранного катализа в водородной энергетике. Мини-обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С.,

Латышев А. Н., Овчинников О. В.

Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO_2

Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В.,

Козадеров О. А.

Выделение парциальных сопряженных процессов анодного окисления ОН-иона на золоте сочетанием метода графо-кинетического анализа и данных линейной вольтамперометрии

Куинь Нху Ле Тхи, Тхи Куинь Чанг Ли,

Ань Тьен Нгуен, Куок Тхиет Нгуен, Де-Хао Цай,

Тьен Кхоа Ле

Простой синтез плавающих фотокатализаторов $Fe_2O_3/Luffa$ по типу Фентона для деградации метилоранжа при значении рН, близком к нейтральному

Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А.,

Домашевская Э. П.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталатгликоля с различными рисунками 3D-печати

Маманд Д. М., Азиз Д. М., Квадр Х. М.

Исследование электронной структуры и оптоэлектронных свойств 4-((2-гидрокси-3-метоксибензильден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида

Мясоедова Т. Н., Недоедкова О. В., Яловега Г. Э.
Электрофизические свойства композитных материалов на основе оксида графена и полианилина

104

Парчинский П. Б., Газизулина А. С.,

Нусретов Р. А.

Спонтанный фотомагнитоэлектрический эффект в эпитаксиальных слоях ферромагнитного GaMnAs

111

Петухов И. В., Кичигин В. И.

Электрохимическая активность Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, в реакции выделения водорода

117

Попов П. А., Зенцова А. А., Воронов В. В.,

Новиков И. А., Чернова Е. В., Федоров П. П.

Исследование теплопроводности природных карбонатов

127

Сюгаев А. В., Порсев В. Е.

Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел

135

Тимушков П. В., Бурмистров В. А., Ульянов М. Н.,

Семенов В. Н.

Состав и структура вольфрамсурьмяной кислоты

146

Чувенкова О. А., Бойков Н. И., Рябцев С. В.,

Паринова Е. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М.,

Смирнов Д., Макарова А., Титова С. С.,

Фатеев К. А., Турищев С. Ю.

Электронное строение и состав тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев оксида олова по данным синхротронных XANES исследований

153

Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А.,

Ломовская Я. В., Циняйкин И. И., Шалыгина О. А.,

Кудрявцев А. А., Осминкина Л. А.

Фотолюминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации

161

Памяти профессора В. А. Шапошника

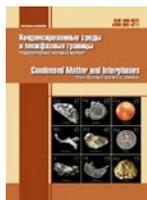
168

Правила для авторов – редакция 2024 года

169

Аннотации на английском языке

178



Обзор

Обзорная статья

УДК 66.017

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11805>**Современные научные и практические решения в технологии изготовления подложек полупроводниковых соединений A^3B^5 . Обзор**Е. Н. Абрамова^{1✉}, Р. Ю. Козлов¹, Ю. В. Сыров¹, А. И. Хохлов¹, Ю. Н. Пархоменко²¹АО «Гиредмет» ПАО «Росатом»,
ул. Электродная, д. 2., стр. 1, Москва 111524, Российская Федерация²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1, Москва 119049, Российская Федерация**Аннотация**

Сегодня в электронном и оптическом приборостроении в качестве подложек для эпитаксиального роста широко используются монокристаллические полупроводниковые материалы A^3B^5 – GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP. Данные материалы получают в виде массивных монокристаллических слитков. В связи с этим именно для них разрабатываются технологии изготовления и обработки пластин, используемых в качестве подложек для операций эпитаксиального роста. Миниатюризация современных систем и приборов обуславливает высокие требования к качеству поверхности этих подложек. Одним из основных критериев является низкая шероховатость (R_a) поверхности порядка 0.5 нм. Достижение таких значений требует усовершенствования методов обработки поверхности.

В статье проанализированы современные подходы к обработке поверхности полупроводниковых пластин монокристаллических материалов A^3B^5 . Рассмотрены особенности шлифовки полупроводниковых пластин как этапа, предшествующего полировке. Проведен анализ методов полировки и установлено, что наибольшее развитие и распространение сегодня имеет химико-механическая полировка пластин A^3B^5 , для которой рассмотрены основные параметры и систематизированы теоретические подходы. Выявлены ключевые тенденции развития технологии химико-механической обработки полупроводниковых пластин A^3B^5 для получения пластин высокого качества. Приведены и проанализированы современные исследования различных методик химической полировки, как возможного аналога химико-механической обработки поверхности. Также рассмотрены методики пассивации поверхности после получения пластин с низкой шероховатостью. Пассивацию проводят для снижения реакционной способности поверхности и стабилизации электронных состояний в приповерхностных слоях пластины.

Предложено классифицировать подходы к пассивации на основе получаемого химического состава поверхности, когда пассивирующие слои создают при помощи окисления, сульфидирования, нитрирования. Также предложена классификация по способам создания пассивирующих покрытий с выделением химических методов при обработке поверхности в растворах и физико-химических методов.

Ключевые слова: полупроводниковые пластины, материалы A^3B^5 , шлифовка, полировка, химико-механическая полировка, пассивация поверхности

Для цитирования: Абрамова Е. Н., Козлов Р. Ю., Сыров Ю. В., Хохлов А. И., Пархоменко Ю. Н. Современные научные и практические решения в технологии изготовления подложек полупроводниковых соединений A^3B^5 . Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 3–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11805>

For citation: Abramova E. N., Kozlov R. U., Syrov U. V., Khokholov A. I., Parkhomenko Yu. N. Modern scientific and practical approaches to the production of substrates from semiconductor compounds A^3B^5 . Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 3–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11805>

✉ Абрамова Елена Николаевна, e-mail: overmind11@rambler.ru

© Абрамова Е. Н., Козлов Р. Ю., Сыров Ю. В., Хохлов А. И., Пархоменко Ю. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Многообразие бинарных соединений A^3B^5 включает антимониды, арсениды, нитриды и фосфиды индия, галлия, алюминия и бора. Многие из них представляют особый интерес для развития электронного приборостроения, СВЧ-техники, оптоэлектроники и фотоники, производства различных сенсоров и датчиков. Сегодня в полупроводниковом производстве ряд соединений A^3B^5 получают в виде монокристаллических слитков, которые разделяют на пластины для дальнейшего изготовления приборов на их основе, а также эпитаксиальными методами в виде пленок на подложках. В качестве материалов подложек наибольший интерес сегодня представляют прямозонные материалы с высокой подвижностью носителей заряда GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, GaN. Нитрид галлия выращивают как эпитаксиальными методами на подложках других материалов, так и дорогостоящими аммонотермальным методом и из расплава Na-Ga-N [1]. Для материалов GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP разработаны технологии промышленного получения монокристаллов, которые затем разделяют на пластины. При этом разделение монокристаллического слитка на пластины сопряжено с образованием высокодефектной поверхности. Таким образом, актуальность рассмотрения именно указанных материалов обусловлена с одной стороны интересом к ним приборостроителей, с другой – тем фактом, что массивные монокристаллические слитки в промышленном масштабе производятся именно из полупроводниковых соединений GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, и последующие операции для получения пластин высокого качества для прецизионных процессов эпитаксиального роста разрабатываются и исследуются только для этих материалов.

Процесс стремительного развития различных направлений электроники и оптики сопряжен с миниатюризацией полупроводниковых приборов и структур. Это в свою очередь требует повышения качества полупроводниковых пластин, на основе которых изготавливают эти приборы. Сегодня в мире наблюдается спрос на пластины качества «*epu-ready*» [2] как наиболее технологичных для дальнейшего применения. Как отмечено в [3], понятие «*epu-ready*» подразумевает возможность использования полупроводниковых монокристаллических пластин, прежде всего в операциях эпитаксии, без специальной предварительной обработки вне эпитаксиального реактора. При этом общепринятое определе-

ние термину «*epu-ready*» на сегодняшний день отсутствует. Наряду с необходимыми электрофизическими характеристиками и низкой дефектностью, важным критерием качества полупроводниковых пластин является планарность поверхности с максимальной шероховатостью (R_a) порядка 0.5 нм.

Сегодня получение монокристаллических подложек A^3B^5 производится по технологической схеме, которая в общем виде включает следующие основные этапы:

- 1) резка монокристалла на пластины;
- 2) снятие фаски с пластин;
- 3) шлифовка пластин и их последующая химическая очистка;
- 4) полировка поверхности и последующая отмывка;
- 5) пассивация поверхности.

Цель данного обзора состоит в систематизации и анализе научных подходов и практических разработок для шлифовки и полировки полупроводниковых пластин, получаемых из монокристаллических слитков GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP.

2. Шлифовка полупроводниковых пластин

Процесс шлифовки следует за операцией резки монокристалла на пластины. В случае резки полупроводниковых монокристаллов отрезными дисками (алмазными отрезными кругами с внутренней режущей кромкой – АКВР) в приповерхностной области пластины образуется шероховатый неплоскостный слой. Одной из главных причин этого являются крупные алмазные зерна с размером основной фракции 28–40 мкм, используемые при распиливании [4]. В связи с этим на последующей операции шлифовки требуется уменьшение шероховатости поверхности и обеспечение ее планаризации, что приводит к значимым потерям дорогостоящего материала. Переход к проволочной резке монокристаллов уменьшает толщину шероховатого слоя за счет меньшего размера зерен алмаза (менее 20 мкм), закрепленных на проволоке, а также ввиду малых термодинамических напряжений в зоне контакта инструмента со слитком [4, 5], решает в принципе вопрос снижения потерь материала, но не проблему планаризации поверхности. Таким образом, сегодня главная задача шлифовки состоит в обеспечении высокой планарности поверхности с низкой шероховатостью.

В процессе шлифовки частицы абразива проникают в шлифуемый материал и удаляют его фрагменты. В результате этого выравнивается

толщина пластины, а сама пластина утончается. При этом остается нарушенная область [6], состоящая из рельефного слоя, трещиноватого слоя, дефектного слоя, содержащего остаточные трещины и напряжения. Ее толщина пропорциональна размеру частиц абразива [7, 8], их количеству, а также зависит от твердости абразива (обычно составляет около трех размеров зерна абразива).

Существует два основных метода шлифовки полупроводниковых пластин: с помощью шлифовального круга и с использованием суспензии на основе шлифовальных порошков (в англоязычной терминологии они называются grinding и lapping, соответственно) [9, 10]. Шлифовка при помощи шлифовальных порошков также может называться притиркой [11].

Обычно выделяют три механизма удаления материала:

- в результате скола микрочастиц материала закрепленными в шлифовальнике частицами абразива,
- срезания материала абразивом,
- скола материала после перекачивания незакрепленных зерен, их индентирования в материал и образования трещин и напряжений.

Шлифовка при помощи шлифовальных порошков является результатом их совокупного действия. При этом предпочтительным механизмом удаления материала является его скол в местах пересечения трещин, образовавшихся в результате индентирования частиц свободного абразива. Это обеспечивает более равномерное удаление материала. Шлифовка на шлифовальном круге происходит в результате действия первых двух механизмов, где основной вклад вносит срезание материала. Также шлифовка на шлифовальном круге возможна путем квазипластичного удаления материала [12, 13], когда достигнуто необходимое напряжение в поверхностном слое [10, 12, 14]. Данный подход представляется перспективным видом обработки A^3B^5 . Однако сегодня шлифовальные круги крайне редко используются в промышленности для полупроводников A^3B^5 , в связи с чем, не рассматриваются в данном обзоре.

2.1. Шлифовка с применением шлифовальных порошков (притирка) полупроводниковых пластин

Цель шлифовки с применением шлифовальных порошков состоит в обеспечении шероховатости пластин A^3B^5 R_a порядка 0.63–1.0 мкм и

их разнотолщинности (Total Thickness Variation; TTV) 4÷6 мкм.

Для двусторонней притирки обычно характерна меньшая разнотолщинность пластин, чем для односторонней, в связи с более равномерным воздействием на пластину. Под давлением частицы абразива режущими гранями проникают (индентируются) в поверхностные слои пластины на глубину 5÷10 % собственного размера и срезают/скалывают их фрагменты [15]. При этом между поверхностью пластины и поверхностью шлифовальника необходим зазор для равномерного распределения там абразивной суспензии. С этой целью подбирается инертный к абразивам растворитель (вода или органические растворители, например, масла) необходимой вязкости.

Известные формы частиц шлифовальных порошков: круглая, уплощенная, цилиндрическая, неопределенная многоугольная. Форма абразивов влияет на перечисленные выше механизмы удаления материала. Для шлифовки обычно применяют порошки с различным размером зерен – от 3 до 63 мкм, чаще используют порошки с размером зерен 5÷20 мкм [16]. В разных регионах мира применяются различные стандарты для классификации абразивных порошков: ГОСТ 52381-2005 (Россия), FEPA (Европейские страны, США), ANSI – CAMI (США), JIS (Япония).

Как правило, для удаления более крупных неровностей поверхности и выравнивания пластины по толщине при грубой шлифовке используют твердые порошки с большим размером зерен, затем проводят тонкую шлифовку на более низкоразмерных порошках. Необходимо отметить, что благодаря проволочной резке качество получаемых пластин позволяет проводить одностадийную операцию притирки.

Для эффективного сглаживания неровностей пластины выбранный абразив должен быть тверже материала. Для шлифовки хрупких материалов A^3B^5 исследуется возможность применения как высокотвердых, так менее твердых порошков. В работе [17] шлифовка пластин InSb с ориентацией (100) осуществлялась с применением алмазной суспензии с размером частиц абразива 1 мкм. В исследовании [18] для шлифовки GaAs применялся абразив Al_2O_3 с размером частиц 5 мкм. В работе [2] шлифовальные порошки из электрокорунда с размерами зерен в диапазоне 10÷14 и 5÷7 мкм соответственно, использовались для обработки поверхностей GaAs и InSb. В этих исследованиях было обнаружено, что шлифовка

позволяет добиться равномерной поверхности без завальцовок [17], при этом незначительно увеличивается прочность пластин GaAs и InSb после резки [2]. Также сегодня широко используются имеющиеся в продаже коммерческие шлифовальные порошки и суспензии, например, содержащие одновременно Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , составы которых полностью не раскрываются, а именно: являются ли шлифовальные порошки простой механической смесью или же указанные вещества равномерно представлены в составе каждой частицы порошка [19].

Также на процесс обработки поверхности влияет материал самого шлифовальника. Необходимой операцией, предшествующей притирке полупроводниковых пластин, является выравнивание шлифовальных столов. В результате этого их планарность должна составлять величину, равную среднему размеру зерна абразива. Обычно используются шлифовальники из чугуна или стекол различных марок, более твердые чем абразивы. Частицы абразива не проникают в них. В связи с этим их движение по поверхности полупроводниковой пластины имеет характер перекатывания. Это может обуславливать разрушение частиц абразива.

Наряду с подбором абразивов и шлифовальников, оптимизация режимов притирки включает подбор усилия прижима на площадь поверхности (давления), концентрации частиц абразива в шлифовальной суспензии, скорость подачи суспензии, скорость перемещения шлифовального диска. Оптимизация перечисленных параметров позволяет достичь R_a порядка $0.63 \div 1$ мкм и TTV порядка $2 \div 4$ мкм.

3. Полировка полупроводниковых пластин

Полировка полупроводниковых пластин является методом обработки, который следует за шлифовкой. Её цель состоит в удалении нарушенного слоя и сглаживания шероховатости поверхности при сохранении формы после шлифовки. При этом полированные пластины не должны иметь механических дефектов (таких как трещины, царапины) и остаточных частиц абразивов на поверхности [12].

Основные методы полировки различных материалов включают:

- механическую полировку;
- химическую (химико-динамическую, электрохимическую полировку, сухое травление) полировку;

– химико-механическую полировку (ХМП) (с абразивом или без абразива).

С учетом высокой хрупкости и низкой твердости материалов GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, механическая полировка пластин не позволяет обеспечить требования к качеству поверхности, предъявляемые для проведения процессов эпитаксиального наращивания [20].

3.1. Химико-механическая полировка

3.1.1. Параметры процесса ХМП

В промышленной обработке пластин полупроводниковых материалов A^3B^5 наиболее часто применяется химико-механическая полировка. Этот тип обработки поверхности основан на совокупном эффекте химического и механического воздействия на материалы. Процесс проводят на полировальном станке с геометрией кругового движения полировальника с использованием абразивных частиц или без них. Также существуют установки иной геометрии, например, в работе [21] исследуется ХМП на рулонном станке.

Для различных материалов A^3B^5 разрабатываются различные методики ХМП. Например, в работе [22] полировка пластин InP включает его взаимодействие с окислителем – $NaClO$ – и образование оксидного слоя, который механически удаляется полировальником без абразива. В [23] методика ХМП GaAs включает образование оксидных слоев на поверхности пластины при взаимодействии с H_2O_2 или $NaClO$. Затем оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием гидроокисей, которые механически удаляются при помощи абразива.

В целом, сущность химико-механической полировки заключается в переводе обрабатываемого материала в иную химическую форму – преимущественно оксидную и гидроксидную – и последующее механическое удаление этих соединений. Особенности механизмов данных процессов зависят от конкретных условий ХМП. Оптимальные условия полировки подбираются для конкретной системы.

В общем виде ключевые параметры процесса ХМП, которые определяют качество обработки поверхности, включают следующие:

1. Параметры механического воздействия:
 - 1.1. материал и твердость полировальника, расположение на нем борозд, геометрию борозд, морфологию поверхности полировальника;
 - 1.2. давление (нагрузка, усилие прижатия) на пластине;
 - 1.3. размер и концентрация частиц абразива;

- 1.4. температура процесса;
- 1.5. относительная скорость между пластиной и полировальником;
- 1.6. вязкость полировального раствора;
2. Параметры химической составляющей процесса обработки:
 - 2.1. вещества и их концентрации в полировальной смеси: окислитель, комплексообразователь, пассивирующий агент, абразив, диспергент для обеспечения стабильного распределения частиц абразива в растворе, растворитель; стабильность компонентов при хранении, pH раствора;
 - 2.2. скорость подачи полировальной смеси;
 3. Параметры обрабатываемого материала:
 - 3.1. разнотолщинность и геометрические параметры пластины после шлифовки;
 - 3.2. тип, химический состав и особенности обрабатываемого материала, кристаллографическая ориентация пластины.

Указанные параметры взаимосвязаны и способны оказывать влияние друг на друга. В связи с этим целесообразен предварительный анализ их взаимозависимостей.

а) Как правило, для оптимизации режимов ХМП в первую очередь определяют требуемое **давление на пластину и относительную скорость между пластиной и полировальником**. Они вносят важный вклад в скорость удаления материала с поверхности пластины. В исследовании [24] обнаружено, что при полировке GaAs при усилии ниже 90 Н на пластине диаметром 4 дюйма скорость съёма материала неравномерна в разных областях поверхности, а при значениях выше 90 Н скорость удаления материала по поверхности выравнивается и снижается шероховатость.

В работе [25] обнаружено, что при полировке пластин InSb в составах на основе коллоидного раствора диоксида кремния (добавлено 0.2 об. %, коллоидного раствора SiO₂ с размером частиц 50 нм, масс. содержание диоксида кремния в исходном коллоидном растворе – 31 %), перекиси водорода и лимонной или молочной кислоты при pH = 4, скорости полировальника 60 об/мин, оптимальная нагрузка составляет 80 г/см². Это объясняется оптимальной толщиной слоя полировального раствора между пластиной и полировальником и соответствием друг другу скорости химической реакции и механического удаления продуктов. При понижении нагрузки до 40 г/см² наблюдается рост шероховатости поверхности. По мнению авторов, это может быть вызвано увеличением толщины

слоя полировальной смеси и, связанной с этим, неравномерностью химических процессов на поверхности пластины. С повышением нагрузки более 100 г/см² в процессе ХМП превалирует механическое удаление материала, что также приводит к ухудшению характеристик образца [25].

При этом режим смачивания и толщина слоя полирующего раствора между пластиной и полировальником, определяется не только давлением, а отношением к нему относительной скорости и вязкости полировальной смеси ($\eta \cdot V/P$).

б) **Вязкость** раствора влияет также на массоперенос удаляемых с поверхности продуктов реакции, движение частиц абразива. При слишком высокой вязкости движение частиц абразива в полировальной смеси и отвод продуктов ХМП от поверхности пластины затруднены. При этом возможны локальные скопления продуктов полировки и связанное с этим неравномерное смачивание пластины полировальным раствором.

При слишком низкой вязкости превалирует прямой контакт полировальника с обрабатываемой поверхностью и механическое воздействие на материал. При этом вероятен неравномерный съём и рост шероховатости.

Вязкость определяется как химическим составом полировальной смеси, pH, типом, размером частиц и концентрацией абразива [26], так и может зависеть от механических параметров ХМП. В работе [27] изучена зависимость вязкости полировальной смеси с коллоидными частицами диоксида кремния от скорости сдвига полировального раствора, которая определяется отношением скорости между полировальником и пластиной (м/с) и расстояния между ними (м). Обнаружено, что со значительным ростом скорости сдвига вязкость полировального состава на основе коллоидного раствора диоксида кремния возрастает, свойства полировальных растворов сильно отклоняются от свойств ньютоновской жидкости. При этом, как отмечают авторы [27], режим движения жидкости с ростом скорости между полировальником и пластиной переходит в турбулентный.

в) Диоксид кремния является наиболее распространённым коммерческим абразивом для ХМП А³В⁵. Он используется в виде коллоидных растворов. При этом необходимы добавки для стабилизации частиц, препятствующие их коагуляции и седиментации. Однако их составы производителями не раскрываются. Функция абразива заключается в механическом съёме материала и сорбции продуктов полировки для

их удаления. Экспериментальные данные о влиянии **размеров** и **концентрации частиц абразива** в полировальной смеси на характеристики ХМП, включая скорость удаления материала, разнятся в ряде работ [21, 28]. Общие требования к абразивам состоят в соизмеримой (или ниже) обрабатываемого материала твердости, инертности по отношению к компонентам полировальной смеси, низкой размерности зерен (десятки и сотни нм, чаще используют $10 \div 100$ нм [29]). В работе [30] обнаружено, что SiO_2 обладает низкой реакционной способностью по отношению к GaAs. Также в этом исследовании обнаружена склонность к взаимодействию абразивных частиц CeO_2 и GaAs. При этом актуальными остаются дополнительные исследования влияния диспергентов для абразива на его абразивные свойства [31–33].

В ряде работ при полировке материалов A^3B^5 абразивные частицы не используются [22, 34, 35]. Это обуславливает иную специфику механизма полировки, где механическое удаление окисленных форм материала осуществляется сугубо полировальником.

г) Как для абразивной, так и для безабразивной ХМП полупроводниковых материалов обычно используют полиуретановые **полировальники** различной жесткости. В [36] обнаружено, что более мягкие полировальники обеспечивают меньшее число дефектов на пластинах A^3B^5 .

Морфология поверхности полировальника должна обеспечивать преимущественное удаление выступающих неровностей на поверхности пластины. При моделировании процесса ХМП в [37, 38] предпринята попытка учесть влияние площади поверхности полировальника, находящейся в контакте с поверхностью, на скорость удаления материала. Предложена ее оценка на основе преобразованной формулы Гринвуда–Вильямсона (1):

$$A_r = (f_s / C) \cdot (R_p / \sigma_p)^{1/2} \cdot (P \cdot A_w / E_{pw}), \quad (1)$$

где A – площадь контакта полировальника с пластиной, R_p – средний радиус кривизны неровностей полировальника, σ_p – стандартное отклонение нормального распределения высот неровностей полировальника, P – давление, A_w – номинальная площадь поверхности пластины, E_{pw} – усредненный модуль Юнга пластины и полировальника (модуль упругости полировальника как правило в три раза меньше, чем материала [22]), f_s – поверхностная плотность выступающих неровностей полировальника, разде-

ленных бороздами, C – постоянная, равная $0.3 \div 0.4$.

С учетом этого предложена методика оценки скорости полирования [52]. Фактически площадь поверхности полировальника, находящаяся в контакте с пластиной, не является постоянным параметром, так как происходит глянцева-ние и механическое изнашивание полировальника [37, 38]. Чтобы снизить эффект глянцева-ния поверхность полировальника взрыхляют, например, алмазной головкой [39, 40, 41, 42]. В связи с этим, возможны колебания количества частиц абразива на полировальнике [43]. При этом, чем больше выступающих неровностей имеет полировальник, тем более вероятно глассирование пластины по поверхности [44].

д) Количество частиц абразива, подаваемых на полировальник в единицу времени, зависит от **скорости подачи полировальной смеси**. При этом в случае чрезмерного потока полировальной смеси на поверхности обрабатываемой пластины может скопиться такое количество частиц абразива, что они покроют всю его поверхность. Это в свою очередь способно привести к снижению скорости химических реакций ХПМ из-за затрудненного подвода реагентов в зону реакции [21, 45].

В случае недостаточной скорости подачи полировальной смеси возможно неравномерное распределение по концентрации ее компонентов на полировальнике, неравномерные химические взаимодействия на поверхности пластины и рост шероховатости.

Таким образом, скорость подачи полировальной смеси способна влиять на кинетику химических взаимодействий, на режим смачивания поверхности, а также на отвод тепла и снижение/поддержание температуры в зоне реакции.

е) **Температура** является еще одним важным параметром процесса ХПМ. Для ее контроля в работе [46] предложено использовать инфракрасный датчик. Температура влияет на кинетику химических процессов, вязкость полировальной смеси (рост температуры приводит к снижению вязкости), дзета-потенциал абразивных частиц, их гидродинамический радиус и, соответственно, на механику удаления материала, рН полировального раствора. С ростом температуры увеличивается и растворимость кислорода в полировальной смеси, что может приводить к нежелательным неконтролируемым процессам окисления обрабатываемого материала.

Учитывая высокую реакционную способность обрабатываемых материалов и химических реагентов, ХМП A^3B^5 проводится при комнатной температуре.

ж) Химическое взаимодействие обрабатываемого материала и полировальной смеси является первой стадией процесса ХМП. В общем виде химизм процесса заключается в окислении элементов A^3 и B^5 , при этом составы окисленных форм каждого элемента отличаются и зависят от pH среды [47]. В качестве окислителей чаще всего используются H_2O_2 или $NaClO$. Помимо окислителя, абразива и диспергента для абразива, полировальные смеси могут включать ряд веществ, выполняющих функции комплексообразователя, пассивирующего агента, растворителя, также возможно добавление буферных растворов. Конкретный **состав полировальной смеси** определяет pH, возможные реакции, составы окисленных форм, комплексных соединений, которые обладают различной растворимостью и легче или сложнее удаляются механически.

Для различных материалов предлагаются различные полировальные составы (примеры конкретных составов приведены в табл. 1, раздел 3.1.3). Конкретные составы буферных смесей в литературе не приводят [48].

В работе [49] показано, что скорость химических взаимодействий полировального раствора с полупроводниковыми материалами зависит от соотношения в них компонентов и их концентраций.

з) В ряде исследований анализируется влияние pH полировального раствора на скорость ХМП различных материалов A^3B^5 . Например, в [28] обнаружено, что сильноокислая или сильнощелочная среда приводит к росту скорости удаления GaAs, в то время как нейтральный pH обуславливает ее значительное снижение. При этом наименьшая шероховатость GaAs наблюдается при pH = 10. В патенте [25] показано, что при полировке пластин InSb в растворе со щелочным pH на поверхности быстро образуются царапины. Со снижением pH от 7 до 2 постепенно возрастает шероховатость поверхности, при этом возрастает и скорость удаления материала. Предложен способ полировки пластин InP и InSb при pH 4–6 смесью, содержащей коллоидный раствор частиц диоксида кремния, перекись водорода и лимонную кислоту [25].

Таким образом, для различных материалов A^3B^5 ХМП производится при помощи полировальных растворов различных химических составов.

и) Химический состав полирующего раствора в свою очередь подбирается в соответствии с **характеристиками обрабатываемого материала**, такими как химический состав и кристаллографическая ориентация пластин. Различные элементы полупроводниковых соединений типа A^3B^5 окисляются с разной скоростью. Растворимость образовавшихся оксидов также отличается. Например, оксиды галлия (Ga_2O_3 [35]), индия (In_2O_3) трудно растворимы в нейтральных средах. Также очень низка растворимость и у их гидроксидов при pH = 5–9, например: $\log C_{Ga(OH)_3} = -7.5$ при pH = 7.5; $\log C_{In(OH)_3} = -9$ при pH = 7.0 [50]. Оксиды As и Sb наоборот хорошо растворимы в нейтральных средах [47].

Это способствует разной скорости удаления атомов различных элементов при полировке и росту шероховатости поверхности [51]. В связи с этим важен учет кристаллографической ориентации полируемой пластины. В частности, для направления [111] теоретически обрабатываемая поверхность может состоять из атомов одного сорта. В направлениях [100] и [110] плоскости состоят из атомов 3 и 5 групп. Это, в свою очередь, обуславливает разную скорость удаления атомов с поверхности.

Таким образом, многочисленные параметры ХМП имеют глубокие сложные взаимосвязи. Оптимизация процесса полировки является многофакторной нелинейной задачей. Для ее решения разрабатываются модели механизмов этого процесса, учитывающие ключевые факторы.

3.1.2. Модели механизма ХМП

Несмотря на широкое практическое применение, фундаментальные основы механизмов ХМП до сих пор являются предметом многочисленных дискуссий [54]. Модели, описывающие ХМП, как правило, основаны на установлении зависимости скорости удаления материала с поверхности (скорости съема) от приложенного давления и относительной скорости между пластиной и полировальником (подход Престона), выражение 2:

$$MRR = K \cdot P \cdot V, \quad (2)$$

где MRR – скорость удаления материала, K – коэффициент Престона, P – давление на пластину, V – относительная скорость между полировальником и пластиной, которую можно упрощенно вычислить, перемножив расстояние между центрами пластины и полировальника на относительную скорость об/мин [55].

Однако, уравнение Престона не позволяет учесть случаев экспериментально наблюдаемо-

го нелинейного изменения скорости удаления материала с ростом давления и относительной скорости. В связи с этим вводят поправочные степенные показатели (a, b выражение (3)) для оценки реального влияния этих параметров [55]:

$$MRR = K \cdot P^a \cdot V^b. \quad (3)$$

В работе [56] предложена полиномиальная модель химико-механической планаризации на основе преобразованного уравнения Престона, с учетом зависимости скорости планаризации от времени.

Указанные подходы позволяют учесть наличие других факторов ХМП, влияющих на скорость съема материала, однако не конкретизируют их и не рассматривают механизм их влияния.

В работе [53] предложена модель оценки скорости съема материала абразивными частицами с учетом их количества и геометрии, давления и относительной скорости на выступах пластины и общего давления и относительной скорости пластины. Однако при этом не учитывается химическая составляющая процесса ХМП.

В обзоре [57] рассмотрена эрозионная модель ХМП, в которой сделана попытка отразить химическую составляющую процесса. Согласно эрозионной модели [58], поверхность пластины изменяется (полируется) за счет эрозии, скорость которой определяется как:

$$v_n = f(\sigma_t(t), \sigma_n(t)), \quad (4)$$

где v_n – скорость эрозии в направлении нормали к поверхности пластины, f – эмпирическое соотношение химической и механической эрозии, зависящее от среднего давления на пластине и величин σ_n, σ_t – нормального и касательного напряжения в данной точке поверхности пластины.

Скорость съема при этом описывается выражением (5):

$$V_n = K(P) \cdot (\sigma_t + D \cdot \sigma_t^2), \quad (5)$$

где V_n – скорость удаления материала, K и D – константы, определяемые свойствами материала и химическими процессами.

Таким образом, сделана попытка учесть химические процессы при полировке. При этом предполагается, что химические реакции и скорость диффузии влияют на величину давления [57].

В работе [59] предложен теоретический иной подход для описания механизма ХМП через ско-

рость удаления материала с учетом как механической, так и химической составляющей процесса (выражение (6)):

$$MMR_{\text{thickness}} = C3(1 - \Phi[3 - C2 \cdot P_0^{1/3}]) \sqrt{P_0} \cdot V, \quad (6)$$

где $C2$ – параметр, зависящий от среднего размера зерна абразива и распределения зерен по размерам, твердости обрабатываемой пластины и полировальника, неровности полировальника, модуля Юнга полировальника; $C3$ – параметр, зависящий от степени разбавления полировального раствора водой, плотности и массовой концентрации полировального раствора до разбавления, среднего размера зерна абразива и распределения зерен по размерам, плотностью абразива, плотностью выпуклостей полировальника, его неровностью и модулем Юнга; Φ определяется как $(x_{\text{max}} - x_{\text{avr}})/\sigma$ – отношение разности максимального и среднего значения к стандартному отклонению, P_0 – давление на пластине; V – относительная скорость между пластиной и полировальником.

В работе [60] предложена еще одна модель для расчета скорости полировки (выражение (7)):

$$MRR(x, y) = K \cdot P_{\text{avg}}^a(x, y) \cdot V_{\text{avg}}^a(x, y) \cdot \{\Omega(x, y)\}, \quad (7)$$

где $MRR(x, y)$ – скорость съема материала в данной точке пластины, $P_{\text{avg}}, V_{\text{avg}}$ – средние значения давления и относительной скорости на пластине, показатель степени a – неизмеряемая величина, которая определяет вклад давления и относительной скорости между пластиной и полировальником, Ω – пространственный параметр, выражающий влияние распределения по пластине давления, относительной скорости и химических процессов.

В работе [42] рассмотрены различные виды зависимости скорости съема от давления для случаев разной механики взаимодействия полировальника, абразива и обрабатываемой поверхности. Также сделана попытка учесть химическое взаимодействие активного вещества полировального раствора и обрабатываемой поверхности.

Таким образом, в данной модели предлагается учитывать химический аспект обработки через коэффициент диффузии реагента в обрабатываемый материал.

В работе [52] предложены выражения оценки скорости съема, учитывающие свойства самого материала: твердость исходного материала и окисленных форм на поверхности (по Бринеллю). Авторы предлагают различные выражения

для разных случаев глубины индентирования абразивов в поверхностные слои.

Таким образом, одна из основных трудностей при моделировании механизма ХМП состоит в конкретизации вклада химической реакции и механического удаления в итоговый результат. Можно условно выделить механический, химико-механический, химический подходы к решению этого вопроса в различных исследованиях. При этом предложенные модели механизмов полировки преимущественно разработаны на основе конкретных экспериментальных условий. Это обуславливает возможные ограничения их применимости и необходимость корректировки для иных условий обработки полупроводниковых материалов. При этом в ряде работ обозначены границы применимости предложенных выражений оценки скорости съёма [42, 52, 59].

3.1.3. Режимы ХМП A^3B^5

В табл. 1 приведены примеры условий ХМП и полировальных составов для InSb, GaSb, GaAs, InAs. Эффективность полировки оценивается на основе качества пластины. В общем виде параметры оценки качества пластин включают: шероховатость (в том числе R_a , R_z), разнотолщинность пластины; плоскостность пластины (Total Indicator Reading, *TIR*); прогиб пластины (*BOW*); коробление пластины (*WARP*). Также контролируют дефекты на пластине, такие как царапины, остаточные частицы (абразива, пыли, осколки материала). Чем ниже значения этих параметров, тем выше качество пластины. В научных исследованиях для оценки качества полировки наиболее часто используют величины шероховатости поверхности, так как эксперименты проводят не на целых пластинах, а на их фрагментах.

Методы контроля шероховатости включают атомно-силовую микроскопию, контактную и бесконтактную оптическую профилометрию высокого разрешения. Приборы оптической системы контроля качества пластин, как правило, предусматривают возможность мониторинга всей пластины полностью и позволяют определять также *TTV*, *TIR*, *WARP*, *BOW*. Контроль дефектов возможен с помощью оптической (в том числе 3-*d* цифрового оптического микроскопа [61]) и электронной микроскопии, часто используется также метод сканирования поверхности лазерным лучом. Для контроля морфологии поверхности, кристаллического совершенства монокристаллических

пластин после ХМП и дефектов также разрабатываются методики интерферометрии белого света, лазерной интерферометрии, рентгеновской томографии, методов дифракции [62, 63]. Необходимость контроля химического состава полированной поверхности определяется различными химическими свойствами элементов 3-ей и 5-ой групп. Для этого обычно применяют рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), Оже-спектроскопию [34, 64], энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию.

Также для химико-механической полировки GaAs используются полировальные составы на основе таких композиций как $Br_2/MeOH; NH_3 \cdot H_2O$ и H_2O_2 ; H_2SO_4 и H_2O_2 ; H_3PO_4 и H_2O_2 [23].

Анализ приведенных в табл. 1 режимов ХМП свидетельствует о ряде особенностей обработки полупроводниковых пластин A^3B^5 для получения пластин высокого качества:

1) для конкретного материала A^3B^5 исследуются и разрабатываются различные методики химико-механической обработки, подбираются свои полировальные составы. В качестве окислителей преимущественно используются H_2O_2 и NaOCl. Однако использование NaOCl создает проблему возможного выделения газообразного хлора, в связи с чем исследуются другие окислители, например, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $NaIO_3$, $NaIO_4$.

В процессе ХМП арсенидов и фосфидов может происходить образование токсичных газов AsH_3 и PH_3 [65–68] даже в окислительной среде. При этом образующийся в ходе ХМП оксид мышьяка (As_2O_3) в зависимости от pH раствора переходит в $HAsO_2$, H_3AsO_4 , AsO_4^{5-} . В случае антимонидов In и Ga состав полировальных смесей влияет именно на окисление элементов 3 группы, так как оксид сурьмы (Sb_2O_3) устойчив практически во всем диапазоне pH [64]. При этом более равномерное удаление материала с поверхности пластин всех рассмотренных материалов наблюдается в растворах с pH ниже или близком к 7 (диапазон pH варьируется от 4 до 7). В основных растворах (pH > 7) скорость удаления материала заметно выше, чем в кислых, при этом наблюдается резкое ухудшение качества поверхностей – рост шероховатости и появление рисок. Также образованию рисок способствуют абразивные частицы в полировальном составе. Это может быть связано с низкой твердостью обрабатываемых материалов.

Таблица 1. Примеры условий ХМП материалов A^3B^5 (где P – давление/нагрузка на пластине, $V_{\text{пол-ник}}$ – скорость полировальника, $V_{\text{пластины}}$ – скорость вращения пластины, $V_{\text{подачи р-ра}}$ – скорость подачи полировального раствора, τ – длительность процесса, T – температура, MMR – скорость съёма материала)

Обрабатываемый материал	Полировальные составы	Условия обработки	Характеризация
1	2	3	5
InSb [114]	1 этап - Al_2O_3 (3÷9 мкм): $H_2O = 1:30$; 2 этап - H_2O_2 : золь SiO_2 (25÷40 об. %) = 1: 2÷4 (об. соотнош.)	$P: 10\div 15 \text{ г/см}^2$; $V_{\text{пол-ник}}: 60\div 90 \text{ об/мин}$; $V_{\text{подачи р-ра}}: 10\div 20 \text{ капель/мин}$; $\tau: \sim 20 \text{ ч}$	Шероховатость < 0.1 мкм
InSb <Te> (111), [87]	ZrO_2 (суспензия в кислом растворе): 20%-ный раствор $C_4H_6O_6$ (винная кислота) в растворе H_2O_2 (40 %) = 5:1		
InSb (112) [115]	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (26 масс. %): HBr (42 масс. %): $CH_2(OH)CH_2(OH)$ (этиленгликоль – EG) = 11: 49:40 (об. %) растворена в EG (0÷ 95 об. %)	Полировальник: батистовая ткань; $T = 293 \text{ К}$; $V_{\text{подачи р-ра}}: 2\div 3 \text{ мл/мин}$; $\tau: 2\div 3 \text{ мин.}$	Шероховатость $R_a - 0.3 \text{ нм}$
InSb [34]	230 мл H_2O_2 (30%-ный раствор), 75 мл EG, $C_4H_6O_6$, $NaCl$ (0.08 М для грубой полировки и 0.02 М для финишной) в 1 л полировального раствора	$P: 5\cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$; $V_{\text{пол-ник}}: 35 \text{ об/мин}$	Шероховатость $R_a 0.3\div 0.5 \text{ кÅ}$ (30÷50 нм)
InSb (100) [25]	SiO_2 (раствор частиц 50 нм), $C_6H_8O_7$ ($C_3H_6O_3$), H_2O_2	Полировальник: полиуретан и полиэстер; $pH = 4\div 6$; $P: 0\div 80 \text{ г/см}^2$; $V_{\text{пол-ник}}: 60 \text{ об/мин}$; $V_{\text{подачи р-ра}}: 160 \text{ мл/мин}$; $MMR: 0.2\div 0.7 \text{ мкм/мин}$	Шероховатость $R(\text{max}) - 3 \text{ нм}$
InSb [35]	$NaOCl$ (10%-ный раствор) и $C_6H_8O_7$ (50%-ный раствор)	$P: 0.4; 0.7 \text{ psi}$; $V_{\text{пол-ник}}: 50; 70 \text{ об/мин}$; $V_{\text{пластины}}: 30 \text{ об/мин}$; $\tau: 2\div 3 \text{ мин}$	Шероховатость 1.5 нм. Встречаются видимые дефекты
GaSb (100), GaSb <Te> (100) [86]	1 этап - $Br_2: C_2H_4(OH)_2 = 1:100$; 2, 3 этапы - анодирование и химическое травление	Полировальник: Rosorfarm 404	Шероховатость – 0.3÷0.4 нм
GaSb (100) [64]	$NaOCl$ (10%-ный раствор) и $C_6H_8O_7$ (10%-ный раствор)	Полировальник: полиуретан; $pH = 7$; $P: 4 \text{ кПа}$; $V_{\text{пол-ник}}: 30 \text{ об/мин}$; $MMR: 10 \text{ нм/мин.}$	Шероховатость – 0.5 нм
GaSb [62]	SiO_2 (35%-ный раствор частиц 50 нм) и $C_3Cl_2N_3NaO_3$ (10%-ный раствор дихлоризоцианурата натрия): $H_2O = 1:20$ и 2 масс. % $NaHCO_3$	Полировальник: полиуретановый, размер пор 42÷58 мкм, плотность пор 325/мм ² , длина ворса 310 мкм, сжимаемость 15 %, твердость по Шору А 42; $\tau: 50 \text{ мин.}$; $MMR: 0.216 \text{ мкм/мин}$	Шероховатость – 0.13 нм

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
GaSb [116]	1 этап - Al_2O_3 10÷30 %; интенсификатор помола 5÷10 %; диспергент 1÷10 %; H_2O 2 этап - $NaClO$ 1÷10 %; SiO_2 (до 100 нм) 10÷30 %; H_3PO_4 0.01÷0.2 %; H_2O 3 этап - H_2O_2 0.1÷10 %; модификатор рН 0.01÷5 %; H_2O	1 - Полировальник: CeO_2 ; P : 100÷200 г/см ² ; $V_{пол-ник}$: 10÷40 об/мин; $V_{подачи\ р-ра}$: 10÷50 мл/мин 2 - Полировальник: полиурета- новый рН = 6; P : 80÷150 г/см ² ; $V_{пол-ник}$: 60÷100 об/мин; $V_{подачи\ р-ра}$: 10÷30 мл/мин 3 - полировальник: искусст- венная кожа; рН = 4	Шероховатость $R_a < 0.3$ нм
GaSb (100) [117]	Коммерческие полировальные смеси «BGY-903», «FA/OF3210», или, Dongguan company «3030», или Tianjin Xi Lika «2360»: H_2O : $clorox$ = (1÷10): (50÷100): (1÷10) (об. соотношения)	$T = 15÷60$ °С; P : 2÷25 psi; $V_{подачи\ р-ра}$: 10÷150 мл/мин; τ : 10÷60 мин	Шероховатость $R_a - 0.1÷0.2$ мкм; WARP – 20 мкм; TTV – 5 мкм
InAs [118]	NH_2SO_2OH (сульфаминовая кислота): $C_4H_6O_6$: H_2O_2 : H_2O = 3:1:10:86 (%)	Полировальник: поливел (синтетическая замша); рН = 1÷2; P : 0.08÷0.12 Па; $V_{пол-ник}$: 55÷65 об/мин; $V_{подачи\ р-ра}$: 10 мл/мин	
InAs (001) [86]	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (26 масс. %): HBr (42 масс. %): $CH_2(OH)CH_2(OH)$ = 11: 49:40 об. % растворена в EG (0÷ 95 об. %)	Полировальник: батистовая ткань; $T = 293$ К; $V_{подачи\ р-ра}$: 2÷3 мл/мин; τ : 2÷3 мин	$R_a - 0.2$ нм
InAs [64]	$NaOCl$ (10%-ный раствор) и $C_6H_7O_8$ (50%-ный раствор)	Полировальник: полиуретан; рН = 7; P : 4 кПа; $V_{пол-ник}$: 30 об/мин; MMR: 10 нм/мин.	Шероховатость – 0.4 нм
GaAs [65]	Коммерч. SiO_2 (30 масс.% водный коллоидный раствор частиц разме- ром 35 нм): H_2O_2 (30 масс.% водный раствор) (или $NaIO_3$, $NaIO_4$): H_2O = 3: 1: 96 (масс.%). Добавлены HNO_3 или KOH .	рН=2÷3; P : 3.5 psi; $V_{пол-ник}$: 80 об/мин; $V_{пластины}$: 72 об/мин; $V_{подачи\ р-ра}$: 200 мл/мин; τ : 1 мин.	Шероховатость – 0.7;0.5. (рост от изначальной шероховатости 0.2 нм)
GaAs [24]	$NaCl$, $C_6H_5O_3SNa$ (бензолсульфонат натрия), $Na_4P_2O_7$, Na_2CO_3 , золь SiO_2	$T=16$ °С; $P: \geq 90$ Н/81 см ² ; $V_{пол-ник}$: 40 об/мин; $V_{пластины}$: 30÷40 об/мин; $V_{подачи\ р-ра}$: 500 мл/мин; τ : 10 мин.	Шероховатость $R_a \sim 15$ нм; TTV < 5 мкм
GaAs [64]	а) $NaOCl$: H_2O = 1:10; б) $NaOCl$ (10% водный раствор) и $C_6H_7O_8$ (10% водный раствор)	Полировальник: полиуретан; а) рН=11; б) рН=7; P : 4 кПа; $V_{пол-ник}$: 30 об/мин; MMR: 10 нм/мин.	Шерохова- тость – а) 0.5 нм; б) 0.4 нм

Окончание табл. 1

1	2	3	4
n-GaAs (100) [82]	TiO ₂ (анатаз) (5÷10 нм): 7.4 масс.% в H ₂ O ₂ (15%-ный водный раствор)	Полировальник: замша; P: 9.8 кПа; V _{пол-ник} : 80 об/мин; V _{пластины} : 60 об/мин; V _{подачи р-ра} : 30 мл/мин; УФ подсветка: λ = 250 нм (380 нм)	Шероховатость R _a – 0.4÷0.5 нм
GaAs (2 дюйма) [119]	H ₂ O ₂ 7.0÷70.0 об. %; C ₄ H ₆ O ₆ (30%-ный раствор) 7.0÷60.0; EG 5.0÷15.0; H ₂ O	Полировальник: батист; P: 4.3÷7.5 кПа; V _{пол-ник} : 20 об/мин; V _{подачи р-ра} : 15÷20 мл/мин; MMR: 0.4÷1.2 мкм/мин	Плоскостность TIR – 2÷3 мкм
GaAs (диаметр 100 мм) [120]	1 этап - Дихлоризоциануровая кислота (C ₃ O ₃ N ₃ CL ₂ NA) 23 масс. %; Трифосфат натрия (Na ₃ P ₃ O ₁₀) 20÷31 масс. %; Na ₂ SO ₄ 8 масс. %; Na ₂ CO ₃ 3 масс. %; H ₂ O SiO ₂ (50 масс. % коллоидный раствор). 2 этап - Дихлоризоциануровая кислота 23 масс. %; Трифосфат натрия 13÷19 масс. %; Na ₂ SO ₄ 8 масс. %; Na ₂ CO ₃ 3 масс. %; H ₂ O. SiO ₂ (50 масс. % коллоидный раствор)	Полировальник: полиуретан. Двусторонняя полировка: P: 50 г/см ² ; V _{пол-ник} : верхнего – 7.7 об/мин, нижнего – 23.2 об/мин; V _{подачи р-ра} : 800 мл/мин; τ: 1 этап – 30 мин, 2 этап 15 мин; MMR: 1 этап -0.6÷1.2 мкм/мин; 2 этап - 0.2÷0.4 мкм/мин	
InP [36]	Коммерческий состав на основе SiO ₂ (коллоидный раствор с размером частиц менее 100 нм в кислотной среде)	Полировальник: твердость по Шору D13	Шероховатость – 0.4÷0.5 нм
InP (001) (4 дюйма) [22]	а) NaOCl: H ₂ O = 1:20; б) C ₆ H ₈ O ₇ : H ₂ O = 1:4;	Полировальник: полиуретан; P: 4 кПа; V _{пол-ник} : 30 об/мин; MMR: 5 нм/мин. τ: 150÷210 мин	Шероховатость < 1 нм
InP [121]	Коммерч. SiO ₂ (30 масс. % водный коллоидный раствор частиц размером 35 нм): H ₂ O ₂ (30 масс. % водный раствор): C ₂ H ₂ O ₄ (или C ₄ H ₆ O ₆ , C ₆ H ₈ O ₇) = 3: 1: 0.72 (масс. %) в H ₂ O. Добавлены HNO ₃ или KOH	а) pH = 6 (C ₂ H ₂ O ₄); б) pH = 8 (C ₆ H ₈ O ₇); P: 24.1 кПа; V _{пол-ник} : 72 об/мин; V _{пластины} : 80 об/мин; V _{подачи р-ра} : 200 мл/мин	Шероховатость – а) 0.1 нм; б) 0.7 нм
InP <S> (100) (2 дюйма) [25]	SiO ₂ (раствор частиц 50 нм), C ₆ H ₈ O ₇ (C ₃ H ₆ O ₃), H ₂ O ₂	Полировальник: полиуретан и полиэстер; pH = 4÷6; P: 0÷100 г/см ² ; V _{пол-ник} : 60 об/мин; V _{подачи р-ра} : 160 мл/мин; MMR: 0.2÷0.7 мкм/мин	Шероховатость R(max) – 1.5 нм
InP<S> (100) (2 дюйма) [122,123]	а) NaOCl (50 об. %) и C ₆ H ₈ O ₇ ; б) NaOCl (50 об. %), C ₆ H ₈ O ₇ , SiO ₂ (5 масс. % раствор)	Полировальник: полиуретан и полиэстер; pH = 5÷6 P: 100 г/см ² ; V _{пол-ник} : 40 об/мин; V _{подачи р-ра} : 30 мл/мин; MMR: а) 0.05 мкм/мин, б) 0.78 мкм/мин	Шероховатость – а) R _a – 0.1 нм, R(max) – 0.8 нм; б) R _a – 0.4 нм, R(max) – 3 нм

2) В связи с этим для всех рассматриваемых материалов изучается возможность полировки без абразивных частиц или с использованием абразивных частиц относительно низкой твердости [69–72] нанометровых размеров (не более нескольких десятков нм). Чаще всего используют полировальные составы на основе SiO_2 . При этом механизм воздействия абразивных частиц остается дискуссионным вопросом [73, 74]. В частности, существуют разные взгляды на то, участвует ли SiO_2 в химических процессах ХМП материалов A^3B^5 [30, 66];

3) для более равномерного удаления материала и получения более совершенных поверхностей полировка может осуществляться в несколько последовательных этапов от более грубой к более тонкой обработке. Это обеспечивается снижением скорости съема материала на последующих этапах. Снижение скорости ХМП является общей тенденцией как для одноэтапной, так и для многоэтапной полировки. Для этого используют ряд приемов, которые включают [75, 76]:

- снижение давления на обрабатываемую пластину до оптимальных значений;
- рассмотренный выше подбор значений pH полировального раствора;
- оптимизацию, в том числе снижение, концентрации реагентов в полировальном составе [22, 34].

Пластины из монокристаллических слитков материалов GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP сегодня обрабатываются в промышленности посредством ХМП [77], однако очевиден недостаток понимания теоретических основ данного процесса. Это касается, прежде всего, химических аспектов: кинетики и термодинамики взаимодействия материалов с различными окислителями и влияния на них характеристик самого материала (его кристаллографической ориентации, дефектов); влияния механического воздействия на химические процессы; а также взаимодействия полученных при окислении продуктов с комплексообразователями, влияния на кинетику процессов наличия или отсутствия буферных растворов в составе полировальных композиций. В [65] отмечено, что для поддержания pH добавляют KOH , HNO_3 , NaHCO_3 . Предполагается, что они не взаимодействуют с обрабатываемыми материалами. При этом в большинстве исследований вопрос таких добавок не затрагивается.

Помимо изучения условий и полировальных составов традиционной ХМП сегодня также ис-

следуются новые подходы к данной технологии на примерах различных полупроводниковых материалов. Так в исследовании [78] на примере кремния предложена методика химического травления, за которым следует полировка магнитным абразивом с приложением магнитного поля. Полировки магнитными частицами также исследуется в работах [79, 80]. Также есть исследования методик ХМП GaAs с использованием абразивного ледяного диска [81], с абразивом TiO_2 при ультрафиолетовом (УФ) облучении [82]. На примере 4H-SiC исследуется методика планаризации поверхности, где кремний переводят в окисленное состояние путем плазменно-электролитического оксидирования с последующим удалением оксида абразивным составом [83]. Такой метод окисления предполагает перенос обрабатываемой пластины из электролитической ячейки на полировальник, что обуславливает трудность масштабирования технологии. В работе [84] предложен способ модернизации ХМП для нитрида галлия с размещением на полировальнике наночастиц золота. По предположению авторов, наночастицы золота взаимодействуют с полируемой поверхностью под воздействием УФ-излучения с образованием в валентной зоне обрабатываемого материала носителей заряда - «дырок». Это, в свою очередь, способствует окислению. Данный подход позволил получить шероховатость R_a порядка 1.3 нм, однако использование наночастиц золота существенно усложняет и удорожает процесс.

В исследовании [85] предлагается модернизировать процесс подачи полировального раствора путем его изначальной ионизации при погружении катода и анода в бак с раствором и дальнейшей пульверизации раствора на полировальник при подведении к току жидкости газа (кислорода или азота) непосредственно перед подачей.

3.2. Химическая полировка полупроводниковых пластин и новые подходы к ней

В случае бесконтактной химической полировки полупроводниковых пластин для обеспечения равномерности их химического взаимодействия с травителем процесс проводят в гидродинамических условиях по способу вращающегося диска в устройстве типа «бочка» [17] или при перемешивании раствора вблизи обрабатываемой поверхности. Для химической полиров-

ки A^3B^5 используются растворы на основе таких травящих реагентов как HF , HCl , Br_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [86] и окислителей HNO_3 , H_2O_2 [87]. В исследованиях [88, 89] исследовано влияние брома на химическое травление пластин InSb , InAs , GaAs и обнаружено, что такие составы наиболее применимы для InAs . Однако к недостаткам брома относят высокую химическую активность и токсичность.

В работе [90] предложена методика, сочетающая в едином процессе электрохимическое получение травящего реагента Br_2 и химическое травление им пластины GaAs .

В [86] исследовано электрохимическое анодирование пластин в растворе $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ при разности потенциалов $50 \div 100$ В и последующее химическое удаление полученных оксидов раствором HCl .

В [91] изучена методика полировки поверхности SiC расплавом KOH . Такой подход может рассматриваться и для материалов A^3B^5 . Перспективным направлением исследований представляется подбор реагентов для обработки в их расплавах материалов GaAs , GaSb , InAs , InSb , InP .

В работе [92] предлагается применять гидридную газофазную эпитаксию для выравнивания поверхности GaAs (100), при этом сами авторы отмечают высокую стоимость такой обработки. В литературе также приводятся методы полировки GaSb путем реактивного травления поверхности в плазме аргона и реактивного ионного травления в плазме CCl_2F_2 или CCl_4 [86].

Таким образом, можно выделить обработку в расплаве, жидкостной, газофазной, а также электрохимический подходы к химической полировке. Наиболее разработанным из них является жидкофазный подход. Основным недостатком жидкостной, а также электрохимической обработки является трудность обеспечения равномерности процессов взаимодействия с травителем всей поверхности пластины.

Новые методы химической обработки полупроводниковых пластин, безусловно, представляют значительный научный интерес. Их практическое применение требует нетривиальных инженерных решений и достижения экономической целесообразности.

4. Очистка и пассивация поверхностей материалов A^3B^5

Высокая реакционная способность материалов A^3B^5 обуславливает образование на поверхности пластин нестехиометрических оксидов

элементов 3 и 5 групп при их хранении в воздушной атмосфере. Химический состав и толщина оксидных слоев зависят от условий окружающей среды и изменяются во времени [93]. Присутствие таких естественных оксидов приводит к неоднородности свойств материала на поверхности и в объеме. К наиболее значимым из них относят повышенную плотность поверхностных состояний, появление уровней в запрещенной зоне в приповерхностных слоях. Это влияет на электронные, химические, оптические свойства пластин [86, 94]. Наличие оксидов также сказывается на характере зародышеобразования на начальной стадии эпитаксиального роста структур на подложках и плотности дефектов в эпитаксиальных слоях [93].

В связи с этим разрабатываются различные методики очистки [40] и пассивации поверхности A^3B^5 . Пассивация может быть отдельным технологическим этапом обработки полупроводниковых подложек или непосредственно сопутствовать полировке без существенного по времени перерыва в технологическом процессе. Также осуществляют пассивацию готовых полупроводниковых структур. Для этого разрабатываются отдельные методы, не рассматриваемые в данном обзоре. Цель пассивации подложек состоит в существенном снижении реакционной способности поверхности полупроводников и стабилизации электронных состояний в приповерхностных слоях пластины.

Очистка проводится как отмывкой, например, в растворах кислот HCl , HNO_3 , HF или брома [95–97], так и обработкой в плазме водорода [98]. При этом удаление естественных оксидных слоев с поверхности при помощи термического отжига применимо не для всех материалов A^3B^5 . Например, в случае InSb удаление оксидов In происходит при температуре порядка 325 °С, а оксидов Sb при температуре, близкой к температуре плавления материала.

Методики пассивации классифицируют различными способами [99]. Можно выделить подход на основе получаемого химического состава поверхности, когда создают пассивирующие слои при помощи окисления, сульфидирования, нитрирования и т. д. [100].

Также можно классифицировать пассивацию по способам ее осуществления и обобщенно выделить химические методы в растворах и физико-химические методы.

Сегодня разрабатываются методики оксидирования монокристаллических материалов

плазменным и анодным окислением. Например, электрохимическое окисление GaSb, InSb, InAs проводится в электролитах на основе KMnO_4 , KOH , H_2O_2 , H_3AsO_4 [86]. Однако, существенным недостатком электрохимической обработки является неравномерность процессов анодирования в разных областях поверхности пластины [101]. В работе [88] исследовано химическое окисление пластин InSb (111) в растворах $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обнаружено, что обработка в фосфорной кислоте позволяет получить более толстые рыхлые слои, обогащенные In. В то же время обработка растворами на основе Br_2 приводит к образованию более тонких оксидных слоев на поверхности.

В обзоре [102] рассмотрены методики сульфидирования поверхности InAs в растворах тиолов, цистамина, тиацетамида, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, а также аминоксилот и пептидов. Предполагается, что тиолы, образованные углеродными цепочками и группой SH-, склонны к самосборке и образованию на поверхности A^3B^5 пассивирующего монослоя, препятствующего окислению [95, 103].

В работах [93,84] предложена методика сульфидирования поверхности InSb в растворе сульфида натрия при температуре 45°C . Как отмечено в [105], в отличие от большинства соединений A^3B^5 , отжиг пластин InSb после обработки серосодержащими растворами приводит к разрыву связей In-S и Sb-S при температурах 310 и 400°C , соответственно. В [106] предложена методика анодной пассивации InSb в электролите на основе Na_2S . При этом в [107] анодное сульфидирование InSb в электролите на основе серной кислоты привело к обогащению поверхности Sb. В целом отмечается, что сульфидирование поверхностей пластин A^3B^5 позволяет существенно снизить плотность поверхностных состояний и электроактивных центров, предотвратить взаимодействие с кислородом воздуха за счет образования химических связей с серой [106, 108]. Однако при длительном хранении пластин A^3B^5 с сульфидированной поверхностью в атмосфере окисление все же возможно [109].

В работе [109] предложен иной подход к пассивации поверхностей GaAs – нанесение на сульфидированную поверхность пластины GaAs слоя нитрида кремния методом плазмо-химического осаждения из газовой фазы. Этот подход основан на методике пассивации готовых полупроводниковых структур.

Для GaAs разрабатываются также методики нитрирования поверхностей в растворах гидразина [96, 110] и обработкой в плазме азота [111].

Таким образом, эффективная пассивация монокристаллических пластин материалов A^3B^5 является сегодня важной технологической и научной проблемой [112, 113]. Пригодность и целесообразность тех или иных решений зависит от особенностей дальнейшего применения каждого конкретного материала. Как правило, для приборостроения необходимы как химическая чистота поверхности подложек, так и их высокая планарность. Удаление гетероатомов при подготовке подложки к эпитаксиальному росту способно существенно нарушить планарность поверхности. Это обуславливает необходимость дальнейших исследований и разработок методов пассивации.

5. Заключение

Рассмотрены современные подходы к шлифовке, полировке и пассивации поверхности полупроводниковых пластин материалов GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP. Уникальные характеристики этих материалов, такие как высокая хрупкость, различная реакционная способность атомов разных сортов, анизотропия свойств в разных кристаллографических направлениях, обуславливают необходимость подбора специальных режимов их полировки и составов полировальных смесей. В обзоре систематизированы подходы к полировке пластин: механическая, химико-механическая, химическая полировка.

Поскольку механическая полировка пластин не позволяет обеспечить требования к качеству поверхности GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, она не рассматривается.

В химико-механической полировке A^3B^5 можно выделить одноэтапный и многоэтапный подходы; абразивную и безабразивную полировку. ХМП является основным методом обработки поверхностей GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, так как она наиболее производительна и обеспечивает необходимое качество поверхности. При этом наблюдается недостаток теоретического понимания химических процессов и влияния на них механической составляющей ХМП. Предложенные модели механизмов химико-механической полировки преимущественно разработаны на основе конкретных экспериментальных условий (обрабатываемых материалов, составов полировальных смесей, абразивов). Это обуславливает возможные ограничения их применимости

и необходимость корректировки для иных условий обработки полупроводниковых материалов. Помимо теоретических вопросов, ключевой практической проблемой ХМП для арсенидов и фосфидов является выделение токсичных газов AsH_3 и PH_3 . Для антимонидов такая проблема отсутствует. Это делает ХМП наиболее целесообразным и перспективным методом для их $InSb$, $GaSb$. Для арсенидов и фосфидов ХМП также представляется наиболее целесообразным способом обработки поверхностей. При этом важным направлением развития и оптимизации технологии для этих материалов является проблематика снижения и устранения выделения токсичных газов в ходе процесса.

Химическая полировка включает жидкостной, газофазный, электрохимический подходы, обработку в расплаве травителя. Жидкостный подход в свою очередь реализуется в двух вариантах: по способу вращающегося диска в устройстве типа «бочка» или при перемешивании раствора вблизи обрабатываемой поверхности. Наиболее разработанным из указанных подходов, как в теоретическом, так и в практическом отношении является жидкостный. Основным недостатком жидкостной, а также электрохимической обработки является трудность обеспечения равномерной обработки всех поверхности пластины. При этом перспективным направлением для научных разработок в области полировки антимонидов, арсенидов и фосфидов индия и галлия может стать обработка поверхности в расплавах травителей.

Также в обзоре рассмотрены и систематизированы методики пассивации поверхности пластин. Выделены подходы: на основе получаемого химического состава поверхности – при помощи окисления, сульфидирования, нитрирования; на основе способов создания пассивирующих покрытий – химические жидкостные методы и физико-химические методы.

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. Вороненков В. В., Бочкарева Н. И., Вирко М. В., ... Шретер Ю. Г. Подложки нитрида галлия: современное состояние, проблемы и перспективы. *Наноиндустрия*. 2017;S(74): 478–483. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29871698>
2. Кормилицина С. С., Молодцова Е. В., Князев С. Н., Козлов Р. Ю., Завражин Д. А., Жарикова Е. В., Сыров Ю. В. Исследование влияния вида обработки на прочность монокристаллических пластин нелегированного антимонида индия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021;24(1): 48–56. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-48-56>
3. Allwood D. A., Cox S., Mason N. J., Palmer R., Young R., Walke P. J. Monitoring epi-ready semiconductor wafers. *Thin Solid Films*. 2002;412(1-2): 76–83. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00316-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00316-4)
4. Киселев М. Г., Дроздов А. В., Ямная Д. А. *Технология механического распиливания хрупких неметаллических материалов с вынужденными колебаниями заготовки*. Минск: БНТУ; 2017. Режим доступа: https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/37305/Tekhnologiya_mekhanicheskogo_raspilivaniya_hrupkih_nemetallicheskih_materialov.pdf?sequence=5&isAllowed=y&ysclid=lhkrlgps56194871673
5. Цетыркина С. А., Зуйков И. Ф., Чумакова И. В., Чумакова А. В. Технология резки стрелочной монокристаллического кремния. *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. 2010;1(6): 25–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?ysclid=lhkt9qabe438551147&id=22634031>
6. Pei Z., Billingsley S., Miura S. Grinding induced subsurface cracks in silicon wafers. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 1999;39(7): 1103–1116. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(98\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(98)00079-0)
7. Meng Q., Zhang X., Lu Y., Si J. Calculation and verification of thermal stress in $InSb$ focal plane arrays detector. *Optical and Quantum Electronics*. 2017;49(402) <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1243-9>
8. Zhang X., Meng Q., Zhang L., Lv Y. Modeling and deformation analyzing of $InSb$ focal plane arrays detector under thermal shock. *Infrared Physics & Technology*. 2014;63: 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.12.004>
9. Пономарев В. Б., Лошкарев А. Б. *Оборудование заводов материалов электронной техники. Методические указания. Курс лекций*. Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ; 2008. 87с. Режим доступа: file:///C:/Users/Lab351/Downloads/Ponomarev_Loshkarev.pdf
10. *Технология интегральной электроники* / под. общ. редакцией А. П. Достанко, Л. И. Гурского. Минск: Интегралполиграф; 2009. 571 с.

11. Притирка и доводка поверхностей деталей машин / под. общ. редакцией С. Г. Бабаева, П. Г. Садыгова. М.: Машиностроение; 1976. 128 с.
12. Marinescu I. D., Rowe W. B., Dimitrov B., Ohmori H. Loose abrasive processes. In book: *Tribology of Abrasive Machining Processes. Second Edition*. Oxford: William Andrew Publishing; 2013. 399–421. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-3467-6.00013-6>
13. Теплова Т. Б. Квазипластичное удаление поверхностного слоя твердых хрупких материалов с получением нанометрового рельефа поверхности. *Научный вестник Московского государственного горного университета*. 2010;8: 73–88. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15278524>
14. Горошов В., Захаревич Е., Шавва М. Резание в режиме квазипластичности. *Технологическое оборудование и технологии. Фотоника*. 2015;49(1): 36–43. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23107041>
15. Doi T., Marinescu I. D., Kurokawa S. The current situation in ultra-precision technology – silicon single crystals as an example. In book: *Advances in CMP Polishing Technologies*. USA: William Andrew Publishing; 2012. 15–111 p. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-7859-5.00003-x>
16. Deaconescu A., Deaconescu T. Experimental and statistical parametric optimisation of surface roughness and machining productivity by lapping. *Transactions of famena XXXIX-4*. 2015;39: 65–78. Режим доступа: <https://hrcak.srce.hr/152134>
17. Мирофьянченко Е. В., Мирофьянченко А. Е., Попов В. С. Способ утонения обратной стороны матричного модуля InSb (100) и его влияние на кристаллическую структуру приповерхностных слоев. *Прикладная физика*. 2020;2: 46–52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rmmbya>
18. Prakash S. J., Tyagi R., Gupta A. Backside thinning of GaAs wafer by lapping using DOE approach. In: *India International Conference on Power Electronics: Materials of international conference IICPE2010, 2010, India: New Delhi*; 2011. p. 1–4. <https://doi.org/10.1109/IICPE.2011.5728072>
19. URL: <https://www.fujimico.com/catalog/Lapping/5>
20. Визер Л. Н. *Технология элементов и структур микроэлектроники*. Ставрополь: Северо-Кавказский федеральный университет; 2017. Режим доступа: https://www.ncfu.ru/export/uploads/imported-from-dle/op/doclinks2017/Method_Tehnoel_element_i_struk_microel_220301_2017.pdf
21. Lee H., Wang H., Park J., Jeong H. Experimental investigation of process parameters for roll-type linear chemical mechanical polishing (Roll-CMP) system. *Precision Engineering*. 2014;38: 928–934. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2014.06.003>
22. Brightup S. J., Goorsky M. S. Chemical-mechanical polishing for III–V wafer bonding applications: polishing, roughness, and an abrasive-free polishing model. *ECS Transactions*. 2010;33(4): 383–389. <https://doi.org/10.1149/1.3483528>
23. Deng Q., Kong T., Li G., Yuan J. Study on polishing technology of GaAs wafer. *Advanced Materials Research*. 2012;497: 200–204. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.497.200>
24. Yi D., Li J., Cao J. Study on fundamental polishing characteristics in chemical mechanical polishing of gallium arsenide (GaAs) wafer. *Bulgarian Chemical Communications*. 2017;49(Special Issue-K1): 113–117. Режим доступа: http://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_49_Special_K_2017/BCC-49-SI-K1-2017.pdf#page=111
25. 祐二 森澤, 直紀 高山, NIPPON EKUSHIIDO KK. *Polishing liquid for compound semiconductor and method for polishing compound semiconductor using the same*. Patent No. JP2585963B2, No. JP5341276A; Application 10.12.1993; Publ. 26.02.1997.
26. Lyu B. H., Dai W. T., Weng H. Z., Li M., Deng Q. F., Yuan J. L. Influence of components on the rheological property of shear thickening polishing slurry. *Advanced Materials Research*. 2016;1136: 461–465. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1136.461>
27. Lortz W., Menzel F., Brandes R., Klaessig F., Knothe T., Shibasaki T. News from the M in CMP—Viscosity of CMP slurries, a constant? *MRS Proceedings*. 2003;767(17): 767. <https://doi.org/10.1557/PROC-767-F1.7>
28. Peddetti Sh., Ong P., L. Leunissen H. A., Babu S. V. Chemical mechanical polishing of Ge using colloidal silica particles and H₂O₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2011;14(7): 254–257. <https://doi.org/10.1149/1.3575166>
29. Zhao D., Lu X. Chemical mechanical polishing: Theory and experiment. *Friction*. 2013;1(12): 306–326. <https://doi.org/10.1007/s40544-013-0035-x>
30. Gao J., Zhou H., Du J., ... Qian L. Effect of counter-surface chemical activity on mechanochemical removal of GaAs surface. *Tribology International*. 2022;176: 107928. doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107928
31. Cheng J., Huang S., Li Y., Wang T., Xie L., Lu X. RE (La, Nd and Yb) doped CeO₂ abrasive particles for chemical mechanical polishing of dielectric materials: Experimental and computational analysis. *Applied Surface Science*. 2020;506: 144668. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144668>
32. Seo J., Gowda A., Khajornrungruang P., Hamada S., Song T., Babu S. Trajectories, diffusion, and interactions of single ceria particles on a glass surface observed by evanescent wave microscopy. *Journal of Materials Research*. 2020;35: 321–331. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.6>

33. Gowda A., Seo J., Ranaweera C. K., Babu S. Cleaning solutions for removal of ~30 nm ceria particles from proline and citric acid containing slurries deposited on silicon dioxide and silicon nitride surfaces. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020;9: 044013. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8ffa>
34. Киселева Л. В., Лопухин А. А., Мезин Ю. С., Савостин А. В., Власов П. В., Вяткина О. С. Влияние режимов химической обработки монокристаллов InSb на состав и структуру поверхности. *Прикладная физика*. 2015;5: 84–89. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24839899>
35. Linehan D. M. Chemical mechanical polishing of InSb. Диссертация на соискание ученой степени магистра. Lund University: 2021. 39 p. Режим доступа: <https://lup.lub.lu.se/student-papers/search/publication/9069263>
36. Bhonsle R. K., Teugels L., Ibrahim S. A. U., ... Leunissen L. H. A. Inspection, characterization and classification of defects for improved CMP of III-V materials. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015;4(11): 5073–5077. <https://doi.org/10.1149/2.0111511jss>
37. Lee H. Semi-empirical material removal model with modified real contact area for CMP. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2019;20: 1325–1332. <https://doi.org/10.1007/s12541-019-00161-6>
38. Chen C.-C., Li J.-C., Liao W.-C., Ciou Y.-J., Chen C.-C. Dynamic pad surface metrology monitoring by swingarm chromatic confocal system. *Applied Sciences*. 2021;11(1): 179. <https://doi.org/10.3390/app11010179>
39. Diss Lee B. Modeling of chemical mechanical polishing for shallow trench isolation. PhD Dissertation. USA: MIT, 2002. 201 p. Режим доступа: <https://core.ac.uk/download/pdf/4397042.pdf>
40. Terayama Y., Khajornrungruang P., Suzuki K., Kusatsu K., Hamada S., Wada Y., Hiyama H. Real time nanoscale cleaning phenomenon observation during PVA brush scrubbing by evanescent field. *ECS Trans.* 2019;92(2): 191–197. <https://doi.org/10.1149/09202.0191ecst>
41. Khanna A. J., Jawali P., Redfeld D., ... Bajaj R. Methodology for pad conditioning sweep optimization for advanced nodes. *Microelectronic Engineering*. 2019;216(15): 111101. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111101>
42. Гольдштейн Р. В., Осипенко М. Н. Химико-механическое полирование. Часть 2. Модель локального взаимодействия. *Вестник ПГТУ. Механика*. 2011;3: 26–42. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16898671>
43. Khanna A. J., Gupta S., Kumar P., Chang F.-C., Singh R. K. Quantification of shear induced agglomeration in chemical mechanical polishing slurries under different chemical environments. *Microelectronic Engineering*. 2019;210: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.03.012>
44. Han R., Sampurno Y., Theng S., Sudargho F., Zhuang Y., Philipossian A. Application of the Stribeck+ curve in silicon dioxide chemical mechanical planarization. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2017;6: 161–164. <https://doi.org/10.1149/2.0241704jss>
45. Liao X., Sampurno Y., Zhuang Y., Philipossian A. Effect of slurry application/injection schemes on slurry availability during chemical mechanical planarization (CMP). *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2012;15(4): H118–H122. <https://doi.org/10.1149/2.009205esl>
46. Lee J.-T., Lee E.-S., Won J.-K., Choi H.-Z. Wafer polishing process with signal analysis and monitoring for optimum condition of machining. *Advanced Materials Research*. 2010;126–128: 295–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.126-128.295>
47. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. USA: National Association of Corrosion Engineers, 2nd edition; 1974. 645 p.
48. Lo R., Lo S.-L. A pilot plant study using ceramic membrane microfiltration, carbon adsorption and reverse osmosis to treat CMP (chemical mechanical polishing) wastewater. *Water Supply*. 2004;4(1): 111–118. <https://doi.org/10.2166/ws.2004.0013>
49. Sioncke S., Brunco D. P., Meuris M., ... Heyns M. M. Etch rates of Ge, GaAs and InGaAs in acids, bases and peroxide based mixtures. *ECS Transactions*. 2008;16(10): 451–460. <https://doi.org/10.1149/1.2986802>
50. Frank-Rotsch Ch., Dropka N., Rotsch P. III Arsenide. In Book: *Single crystals of Electronic Materials: Growth and Properties*. UK: Woodhead Publishing, Elsevier; 2018. pp. 181–240. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102096-8.00006-9>
51. Ong P., Teugel L. CMP processing of high mobility channel materials: alternatives to Si. In book: *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP), 2nd Edition*. UK: Woodhead Publishing, Elsevier; 2022. pp. 125–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821791-7.00020-4>
52. Qin K., Moudgil B., Park C. W. A chemical mechanical polishing model incorporating both the chemical and mechanical effects. *Thin Solid Films*. 2004;446(2): 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.09.060>
53. Lee H. S., Jeong H. D., Dornfeld D. A. Semi-empirical material removal rate distribution model for SiO₂ chemical mechanical polishing (CMP) processes. *Precision Engineering*. 2013;37: 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2012.12.006>

54. Seo J. A review on chemical and mechanical phenomena at the wafer interface during chemical mechanical planarization. *Journal of Materials Research*. 2021;36(1): 235–257. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00060-x>
55. Park B., Kim Y., Kim H., Jeong H., Dornfeld D. A. Effect of ceria abrasives on planarization efficiency in STI CMP Process. *ECS Transactions*. 2009;19(7): 51–59. <https://doi.org/10.1149/1.3123774>
56. Амирханов А. В., Гладких А. А., Макаручук В. В., Пшенников А. Г., Шахнов В. А. Полиномиальная модель химико-механической планаризации в производстве субмикронных СБИС. *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Приборостроение»*. 2012;2: 20–36. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17734975>
57. Гольдштейн Р. В., Осипенко М. Н. Химико-механическое полирование. Часть 1. Основные закономерности: обзор. *Вестник ПГТУ. Механика*. 2011;3: 26–42. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16898670>
58. Runnels S. R. Feature-scale fluid-based erosion modeling for Chemical-Mechanical Polishing. *Journal of Electrochemical Society*. 1994;141(7): 1900–1904. <https://doi.org/10.1149/1.2055024>
59. Luo J., Dornfeld D. A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modelling. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. 2001;14(2): 112–133. <https://doi.org/10.1109/66.920723>
60. Lee H., Lee D., Jeong H. Mechanical aspects of the chemical mechanical polishing process: a review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2016;17(4): 525–536. <https://doi.org/10.1007/s12541-016-0066-0>
61. Papis Polakowska E., Leonhardt E., Kaniewski J. Characterization of (100) GaSb passivated surface using next generation 3D digital microscopy. *Acta Physica Polonica Series a*. 2014;125(4): 1052–1055. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1052>
62. Yan B., Liang H., Liu Y., ... Huang L. Chemical mechanical polishing of GaSb wafers for significantly improved surface quality. *Frontiers in Materials*. 2021;8: 773131. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.773131>
63. Hayashi S., Joshi M. B., Goorsky M. S. Chemical mechanical polishing of exfoliated III-V layers. *ECS Transactions*. 2008;16(8): 295–302. <https://doi.org/10.1149/1.2982881>
64. Seo D., Na J., Lee S., Lim S. Behavior of GaSb (100) and InSb (100) surfaces in the presence of H₂O₂ in acidic and basic cleaning solutions. *Applied Surface Science*. 2017;399: 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.114>
65. Matovu J. B., Ong P., Leunissen L. H. A., Krishnan S., Babua S. V. Fundamental investigation of chemical mechanical polishing of GaAs in silica dispersions: material removal and arsenic trihydride formation pathways. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2013;2(11): 432–439. <https://doi.org/10.1149/2.008311jss>
66. Peddetti Sh., Ong P., Leunissen L. H. A., Babu S. V. Chemical mechanical polishing of InP. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2012;1(4): 184–189. <https://doi.org/10.1149/2.016204jss>
67. Suryadevara B. *Advances in chemical mechanical planarization (CMP)*. 2nd edition. The UK, Cambridge: Woodhead Publishing; 2021. 648 p.
68. Lee H., Dornfeld D. A., Jeong H. Mathematical model-based evaluation methodology for environmental burden of chemical mechanical planarization process. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. 2014;1(1): 11–15. <https://doi.org/10.1007/s40684-014-0002-7>
69. Андреев В. М., Кудряшов Д. А., Мизеров М. Н., Пушный Б. В. Способ полирования полупроводниковых материалов. Патент № RU2457574, H01L 21/302, B82B 3/00; № 2011106341/28; Заявл. 18.02.2011; Опубл. 27.07.2012, бюл. № 21. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2457574C1_20120727.pdf
70. Йошида М., Ашидзава Т., Терасаки Х., ... Оотуки Ю. Абразив из оксида церия и способ полирования подложек. Патент № RU2178599C2, H01L 21/304; № 99109040/28; Заявл. 30.09.1997; Опубл. 20.01.2002, бюл. № 2. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2178599C2/ru>
71. Lee H., Jeong H. Analysis of removal mechanism on oxide CMP using mixed abrasive slurry. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2015;16(3): 603–607. <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0081-6>
72. Lee H., Lee D., Kim M., Jeong H. Effect of mixing ratio of non-spherical particles in colloidal silica slurry on oxide CMP. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2017;18(10): 1333–1338. <https://doi.org/10.1007/s12541-017-0158-5>
73. Lee H. S., Jeong H. D. Chemical and mechanical balance in polishing of electronic materials for defect-free surfaces. *CIRP Annals*. 2009;58(1): 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2009.03.115>
74. Lee H. Tribology research trends in chemical mechanical polishing (CMP) process. *Tribology and Lubricants*. 2018;34(3): 115–122. <https://doi.org/10.9725/KTS.2018.34.3.115>
75. Suzuki N., Hashimoto Y., Yasuda H., Yamaki S., Mochizuki Y. Prediction of polishing pressure distribution in CMP process with airbag type wafer carrier. *CIRP Annals*. 2017;66(1): 329–332. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.088>
76. Park J.-Y., Han J.-H., Kim C. A study on the influence of the cross-sectional shape of the metal-inserted retainer ring and the pressure distribution from

the multi-zone carrier head to increase the wafer yield. *Applied Sciences*. 2020;10(23): 8362. <https://doi.org/10.3390/app10238362>

77. Martinez B., Flint J. P., Dallas G., ... Furlong M. J. Standardizing large format 5" GaSb and InSb substrate production. *Proceedings Volume 10177, Infrared Technology and Applications XLIII*. 2017; 10177. <https://doi.org/10.1117/12.2263961>

78. Pandey Kh., Pandey P. M. Chemically assisted polishing of monocrystalline silicon wafer Si (100) by DDMAF. *Procedia Engineering*. 2017;184: 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.083>

79. Kum Ch. W., Sato T., Guo J., Liud K., Butler D. A novel media properties-based material removal rate model for magnetic field-assisted finishing. *International journal of mechanical sciences*. 2018;141: 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2018.04.006>

80. Zhang J., Wang H., Kumar S., Jin M. Experimental and theoretical study of internal finishing by a novel magnetic driven polishing tool. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2020;153: 103552. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2020.103552>

81. Lu W. Z., Zuo D. W., Sun Y. L., Zhao Y. F., Xu F., Chen R. F. Temperature field during CMP GaAs wafer using an AID. *Key Engineering Materials*. 2009;416: 28–33. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.416.28>

82. Hong S. H., Isii H., Touge M., Watanabe J. Investigation of chemical mechanical polishing of GaAs wafer by the effect of a photocatalyst. *Key Engineering Materials*. 2005;291–292: 381–384. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.291-292.381>

83. Ma G., Li S., Liu X., Yin X., Jia Z., Liu F. Combination of plasma electrolytic processing and mechanical polishing for single-crystal 4H-SiC. *Micromachines*. 2021;12: 606–618. <https://doi.org/10.3390/mi12060606>

84. Ou L., Dong Zh., Kang R., Shi K., Guo D. Photoelectrochemically combined mechanical polishing of n-type gallium nitride wafer by using metal nanoparticles as photocathodes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019;105: 4483–4489. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-03279-5>

85. Jo H., Lee D. S., Jeong S. H., Lee H. S., Jeong H. D. Hybrid CMP slurry supply system using ionization and atomization. *Applied Sciences*. 2021;11: 2217–2233. <https://doi.org/10.3390/app11052217>

86. Papis Polakowska E. Surface treatments of GaSb and related materials for the processing of mid-infrared semiconductor devices. *Electron Technology – Internet Journal*. 2006;37/38(4): 1–34. Режим доступа: <https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BWA0-0014-0022>

87. Эминов Ш. О., Джалилова Х. Д., Мамедова Э. А. Жидкостное химическое травление плоскостей (111)In и Sb подложек из InSb. *Неорганические материалы*. 2011;47(4): 394–398. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16311210>

88. Aureau D., Chaghi R., Gerard I., Sik H., Fleury J., Etcheberry A. Wet etching of InSb surfaces in aqueous solutions: Controlled oxide formation. *Applied Surface Science*. 2013;276: 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.063>

89. Tomashik Z. F., Kussyak N. V., Tomashik V. N. Chemical etching of InAs, InSb, and GaAs in H₂O₂-HBr solutions. *Inorganic Materials*. 2002;38(5): 434–437. <https://doi.org/10.1023/A:1015402501421>

90. Han L., Xu H., Sartin M. M., ... Tian Zh.-Q. Pulse potential confined electrochemical polishing on gallium arsenide wafer. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021;168: 043507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf96f>

91. Zhang Y., Chen H., Liu D., Deng H. High efficient polishing of sliced 4H-SiC (0001) by molten KOH etching. *Applied Surface Science*. 2020;525: 146532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146532>

92. Braun A. K., Ptak A. J. Planarization of rough (100) GaAs substrates via growth by hydride vapor phase epitaxy. *IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC): Conference Record, 2021*, Fort Lauderdale, FL, USA; 2021. pp. 1437–1439. <https://doi.org/10.1109/PVSC43889.2021.9518828>

93. Львова Т. В., Дунаевский М. С., Лебедев М. В., Шахмин А. Л., Седова И. В., Иванов С. В. Химическая пассивация подложек InSb (100) в водных растворах сульфида натрия. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(5): 710–716. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4979>

94. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В. Фотоника – новый драйвер GaAs. *Фотоника*. 2020;14(2): 138–149. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.2.138.149>

95. Holloway G. W., Наарамачи Ч. М., Куянов Р., LaPierre R. R., Baugh J. Electrical characterization of chemical and dielectric passivation of InAs nanowires. *Semiconductor Science and Technology*. 2016;31(11): 114004. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/11/114004>

96. Zou X., Li Ch., Su X., ... Yartsev A. Carrier recombination processes in GaAs wafer passivated by wet nitridation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020;12(25): 28360–29367. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04892>

97. Tereshchenko O. E., Chikichev S. I., Terkhov A. S. Atomic structure and electronic properties of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs 100 surface. *Applied Surface Science*. 1999;142: 75–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00634-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00634-5)

98. Haworth L., Lu J., Westwood D. I., MacDonald J. E. Atomic hydrogen cleaning, nitriding and annealing InSb (100). *Applied Surface Science*. 2000;166: 253–258. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00425-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00425-6)
99. Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Донцов А. И., Сыров Ю. В., Ковалева А. С., Тарасова О. С. Термическое окислирование поверхности монокристаллического GaAs, обработанной в парах серы. *Неорганические материалы*. 2021;57(7): 693–699. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070137>
100. Сыров Ю. В. Взаимодействие антимоноида индия с парами теллура. *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: Материалы VII Всероссийской конференции, 10–13 ноября 2015, Воронеж*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга»; 2015. с. 292–293.
101. Hasegawa H., Hartnagel H. L. Anodic oxidation of GaAs in mixed solutions of glycol and water. *Journal of The Electrochemical Society*. 1976;123(5): 713–723. <https://doi.org/10.1149/1.2132915>
102. Jewett S. A., Ivanisevic A. Wet-chemical passivation of InAs: toward surfaces with high stability and low toxicity. *Accounts of Chemical Research*. 2012;45(9): 1451–1459. <https://doi.org/10.1021/ar200282f>
103. Sun M. H., Joyce H. J., Gao Q., Tan H. H., Jagdish C., Ning C. Z. Removal of surface states and recovery of band-edge emission in InAs nanowires through surface passivation. *Nano Letters*. 2012;12(7): 3378–3384. <https://doi.org/10.1021/nl300015w>
104. Solov'ev V. A., Sedova I. V., Lvova T. V., ... Ivanov S. V. Effect of sulfur passivation of InSb (0 0 1) substrates on molecular-beam homoepitaxy. *Applied Surface Science*. 2015;356: 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.200>
105. Zhernokletov D. M., Dong H., Brennan B., Kim J., Wallace R. M. Optimization of the ammonium sulfide (NH₄)₂S passivation process on InSb(111)A. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2012;30(4): 04E103. <https://doi.org/10.1116/1.4719961>
106. Мирофянченко А. Е., Мирофянченко Е. В., Лаврентьев Н. А., Попов В. С. Пассивация фоточувствительных элементов InSb (100) анодным окислением в растворе сульфида натрия с предварительным сульфидированием поверхности. *Прикладная физика*. 2020;3: 33–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43807692>
107. Künstler-Hourriez B., Erné B., Lefèvre F., ... Etcheberry A. Surface reactivity of InSb studied by cyclic voltammetry coupled to XPS. *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2006;132: 147–151. <https://doi.org/10.1051/jp4:2006132029>
108. Gong X. Y., Yamaguchi T., Kan H., ... Rinfret R. Sulphur passivation of InAs. *Applied Surface Science*. 1997;113/114: 388–392. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00936-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00936-1)
109. Richard O., Blais S., Arès R., Aimez V., Jaouad A. Mechanisms of GaAs surface passivation by a one-step dry process using low-frequency plasma enhanced chemical deposition of silicon nitride. *Microelectronic Engineering*. 2020;233: 111398. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111398>
110. Chellu A., Koivusalo E., Raappana M., ... Hakkarainen T. Nanotechnology paper GaAs surface passivation for InAs/GaAs quantum dot based nanophotonic devices. *Nanotechnology*. 2021;32(13): 130001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd0b4>
111. Mehdi H., Réveret F., Robert-Goumet C., ... Pelissier B. Investigation of N₂ plasma GaAs surface passivation efficiency against air exposure: towards an enhanced diode. *Applied Surface Science*. 2022;579: 152191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152191>
112. Syrov Y. V. Interaction of indium antimonide with saturated sulfur vapor. *Doklady Chemistry*. 2016;471(2): 365–367. <https://doi.org/10.1134/S0012500816120077>
113. Добровольский Д. С., Давыгора А. П., Сыров Ю. В., Молодцова Е. В. *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: Материалы VII Всероссийской конференции, 10–13 ноября 2015, Воронеж*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга»; 2015. с. 192–193.
114. 龚晓霞, 李德香, 张丽霞, 吴宇, 杨雪, 种苏然, 杨文运, 太云见, 黄晖. *Polishing method of indium antimonide single crystal wafer*. Patent CN110788739A, B24B 57/02, C09G 1/0; No CN201911058927.XA; Application 31.10.2019; Publ. 14.02.2020. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/CN110788739A/en>
115. Levchenko I., Tomashyk V., Stratiychuk I., Malanych G. Formation of the InAs-, InSb-, GaAs-, and GaSb-polished surface. *Applied Nanoscience*. 2018;8: 949–953. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0788-7>
116. 高飞, 李晖, 徐世海, 张颖武, 练小正, 张弛, 王磊, 徐永宽, 程红娟. *A kind of polishing method for gallium antimonide monocrystalline piece*. Patent No CN106064326B, B24B 1/0, B24B; No CN201610615129.2A; Application 01.08.2016; Publ. 03.06.2018. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/CN106064326A/en>
117. 李超, 林泉, 郑安生, 龙彪, 马锦伟. *Double-surface polishing method for gallium antimonide wafer*. Patent No CN102554750A, H01L 21/304; No CN2010106226200A; Application 29.12.2009; Published 11.07.2012.
118. Ковалишина Е. А. *Способ финишного химико-механического полирования пластин InAs*. Патент

№ RU2582904C1, H01L 21/304; № 2014153880/28; Заявл. 29.12.2014; Оpubл. 27.04.2016, бюл. № 12. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2582904C1/ru>

119. Киселева Л. В., Болтарь К. О., Власов П. В., ... Савостин А. В. *Способ химико-механического полирования пластин арсенида галлия*. Патент № RU2545295C1, C30B 33/00, H01L 21/304, H01L 21/306, C30B 29/42; № 2014103552/05; Заявл. 03.02.2014; Оpubл. 27.03.2015, бюл. №9. Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2545295C1_20150327

120. Nakayama M., Itami H., Yamazaki T., Itami H. *Mechano-chemical polishing method for GaAs wafer*. Patent No DE102008004441A1, H01L 21/302, C09G 1/04; No 2007-030735; Application 09.02.2007; Publ. 14.08.2008. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/EP1763071A1/en>

121. Matovu J. B., Ong P., Leunissen L. H. A., Krishnan S., Babu S. V. Use of multifunctional carboxylic acids and hydrogen peroxide to improve surface quality and minimize phosphine evolution during chemical mechanical polishing of indium phosphide surfaces. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013;52: 10664–10672. <https://doi.org/10.1021/ie400689q>

122. Morisawa Y., Kikuma I., Takayama N., Takeuchi M. Mirror polishing of InP wafer surfaces with NaOCl-citric acid. *Applied Surface Science*. 1996;92: 147–150. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00219-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00219-7)

123. Morisawa Y., Kikuma I., Takayama N., Takeuchi M. Effect of SiO₂ powder on mirror polishing of InP wafers. *Journal of Electronic Materials*. 1996;26(1): 34–36. <https://doi.org/10.1007/s11664-997-0130-8>

Информация об авторах

Абрамова Елена Николаевна, к. х. н., в. н. с., АО «Гиредмет», ПАО «Росатом» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-7724-804X>
overmind11@rambler.ru

Козлов Роман Юрьевич, аспирант 4-го года обучения, НИТУ «МИСИС», начальник лаборатории, АО «Гиредмет», ПАО «Росатом» (Москва, Российская Федерация).

rykozlov@rosatom.ru

Хохлов Анатолий Ильич, к. т. н., в. н. с., АО «Гиредмет», ПАО «Росатом» (Москва, Российская Федерация).

yaniki-220@mail.ru

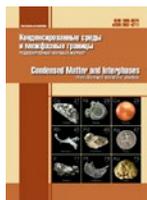
Сыров Юрий Вячеславович, к. ф.-м. н., в. н. с., АО «Гиредмет», ПАО «Росатом» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2226-5790>
yvsyrov@yandex.ru

Пархоменко Юрий Николаевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, НИТУ «МИСИС» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>
parkhomenko.in@misis.ru

Поступила в редакцию 07.04.2023; одобрена после рецензирования 24.06.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Обзор

Обзорная статья

УДК 620.193.013

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>**Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор**А. И. Бирюков¹✉, О. А. Козадеров², Т. В. Батманова¹¹ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск 454001, Российская Федерация²ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

В обзоре литературы проанализированы и систематизированы результаты исследований коррозии широко используемых антикоррозионных цинковых покрытий на основе различных бинарных систем Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co. Изучены закономерности коррозии, роль селективного растворения и продуктов коррозии в повышении коррозионной стойкости покрытий в нейтральных хлоридсодержащих средах. Анализ показывает, что скорость коррозии зависит от химического и фазового состава цинковых покрытий, что обусловлено различиями в коррозионном поведении фазовых составляющих сплавов. Селективное растворение оказывает неоднозначное влияние на коррозионную стойкость покрытий. С одной стороны, процесс избирательного растворения цинка может сопровождаться образованием коррозионных трещин, что снижает коррозионную стойкость покрытия. С другой стороны, формируется шероховатая поверхность, обогащённая легирующим электроположительным компонентом. Как следствие, шероховатость стимулирует осаждение более плотного и компактного слоя продуктов коррозии, который снижает доступ кислорода и других компонентов электролита к поверхности покрытия. Пленка продуктов коррозии в определенных условиях может обеспечивать дополнительное сопротивление коррозионному процессу за счет низкой электропроводности. При равномерном растворении покрытий происходит как совместное осаждение сложных соединений цинка и легирующих металлов, так и допирование слоя продуктов оксидами или гидроксидами легирующих металлов. Это также приводит к повышению компактности и снижению электропроводности, что увеличивает коррозионную стойкость покрытий. Цель статьи: обзор результатов исследований коррозии цинковых покрытий, физико-химических особенностей формирования и состава слоя продуктов коррозии, влияния продуктов коррозии и селективного растворения на коррозионную стойкость покрытий.

Проведен обзор результатов исследований коррозии цинковых покрытий с учетом образования защитного слоя продуктов коррозии и селективного растворения цинка. На коррозию цинковых покрытий оказывают влияние структура и фазовый состав покрытий, селективное растворение цинка, а также природа слоя продуктов коррозии. Коррозионная стойкость цинковых покрытий увеличивается в случае образования компактного слоя продуктов коррозии с низкой электропроводностью. Положительный эффект на его защитную способность может оказывать селективное растворение цинка за счет образования шероховатой поверхности, способствующей осаждению более плотного слоя продуктов коррозии. В случае равномерного растворения сплавных цинковых покрытий легирующие металлы способны встраиваться в структуру продуктов коррозии цинка, что делает слой более компактным и приводит к снижению его электропроводности, что заметно повышает коррозионную стойкость покрытий.

Ключевые слова: цинковые покрытия, коррозия, селективное растворение, симонколлит, гидроцинкит**Источник финансирования:** Работа выполнена 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.

✉ Бирюков Александр Игоревич, e-mail: BiryukovAI.csu@yandex.ru

© Бирюков А. И., Козадеров О. А., Батманова Т. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Бирюков А. И., Козадеров О. А., Батманова Т. В. Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 25–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

For citation: Biryukov A. I., Kozaderov O. A., Batmanova T. V. Features of corrosion of coatings based on zinc alloys: oxidation products and selective dissolution of zinc. Review. *Condensed Matter and Interphases. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 25–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

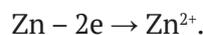
1. Введение

Цинк и его сплавы широко используются для защиты конструкционных материалов и изделий от коррозии в различных отраслях промышленности. Защитные цинковые покрытия получают катодным осаждением, погружением в расплав цинка, термодиффузионным методом и газодинамическим напылением с применением порошков цинка, а также их введением в состав лакокрасочных композиций. Независимо от способа получения, коррозионное поведение цинковых покрытий сильно зависит от состава, морфологии и структуры слоя продуктов коррозии (ПК), физико-химические свойства которого зачастую определяют высокую коррозионную стойкость цинковых покрытий. Помимо оксида (ZnO) и гидроксида цинка (Zn(OH)₂), в зависимости от химического состава коррозионной среды слой ПК может включать различные основные соли цинка [1–4]. Кроме того, коррозия цинковых сплавов может протекать по механизму селективного растворения (СР) [5]. В таком случае возможно накопление легирующего компонента на поверхности сплава, что оказывает дополнительное влияние на физико-химические свойства защитного слоя и коррозионную стойкость покрытий. Особую роль процессы деградации цинковых покрытий играют в микроэлектронике, где они могут применяться в качестве промежуточного слоя, например, при никелировании алюминиевых контактных площадок. Учитывая, что при этом нельзя исключить и возможность формирования сплавов цинка с никелем и алюминием, наряду с образованием продуктов окисления цинка необходимо принимать во внимание и вероятность его селективного растворения.

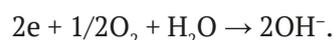
В работе проведен обзор результатов исследований закономерностей формирования защитного слоя продуктов коррозии цинка, обеспечивающего коррозионную стойкость покрытий на его основе, в том числе с учетом явления селективного растворения.

2. Коррозия цинка

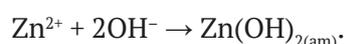
Процесс коррозионной деградации цинка включает его электрохимическое окисление на анодных участках покрытия:



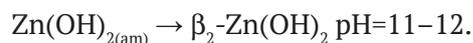
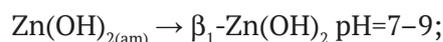
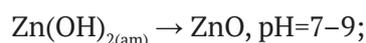
На катодных участках в нейтральной и щелочной водной среде происходит восстановление растворенного в воде кислорода:



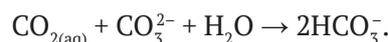
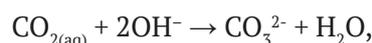
Накопление ионов Zn²⁺ и OH⁻ в приповерхностном слое раствора приводит к достаточно быстрому образованию осадка гидроксида цинка:



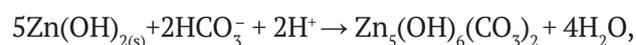
Будучи аморфным, он способен к трансформации в различные продукты, природа которых зависит от pH среды [6]:



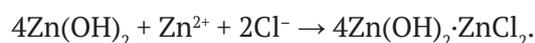
Последующие преобразования Zn(OH)₂ в значительной степени зависят от химического состава среды, в частности, от наличия ионов Cl⁻, SO₄²⁻ и продуктов взаимодействия растворенного CO₂ с водой:



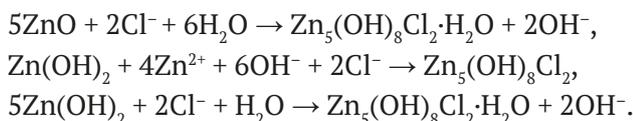
Последние, взаимодействуя с гидроксидом Zn(OH)₂, достаточно быстро (в течение нескольких часов) образуют гидроцинкит (ГЦ) или гидроксокарбонат цинка Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ (3Zn(OH)₂ × 2Zn(CO₃)₂) [7, 8]:



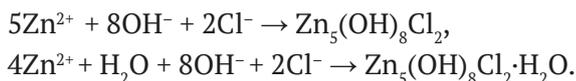
а также моногидрат гидроксикарбоната цинка Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O. В средах с относительно большим содержанием хлорид-ионов ГЦ за несколько дней превращается в симонколлит (СК) или гидроксохлорид цинка Zn₅Cl₂(OH)₈·H₂O (4Zn(OH)₂·ZnCl₂). Если концентрация Cl⁻ в растворе более 0.01 М и pH ≈ 7, а CO₂ отсутствует или концентрация его незначительна, то СК образуется непосредственно из ZnO или Zn(OH)₂ [9–12]:



Образование СК описывают и другими химическими реакциями, например, [9–12]:



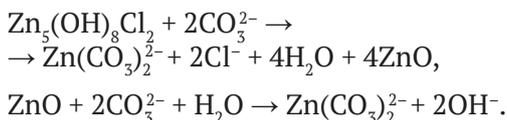
Кроме того, формирование симноколлеита рассматривают и как химическое осаждение из насыщенного ионами раствора вблизи поверхности корродирующего металла [8, 13]:



При продолжительной выдержке в течение нескольких лет под воздействием SO_2 и SO_4^{2-} СК может преобразоваться в гордаит $\text{NaZn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Симноколлеит служит катодным ингибитором коррозии Zn, в виде плотного защитного слоя затрудняя как объемную, так и межкристаллитную диффузию O_2 . Коррозия Zn зачастую приобретает локальный характер, что сказывается на однородности слоя продуктов коррозионного процесса. Так, в хлоридсодержащих средах подкисляются анодные участки, вблизи которых возрастает концентрация ионов Cl^- , что способствует образованию преимущественно симноколлеита [14, 15]. Катодные же участки имеют более высокий уровень pH из-за восстановления растворенного O_2 , вследствие чего на них формируется гидроцинкит [14, 15].

Симноколлеит стабилен только в условиях относительно высокой концентрации Cl^- в растворе и в отсутствие избытка OH^- и CO_3^{2-} . При повышении pH он превращается в менее компактный оксид ZnO. В присутствии HCO_3^- ионов СК превращается в карбонат натрия-цинка $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4$ (при 0.5–1.0 М HCO_3^-) или гидроцинкит (при 0.05 М HCO_3^-) [16]. С увеличением концентрации CO_3^{2-} ПК цинка могут переходить в растворимые карбонатные комплексы [16]:



Все эти факторы способствуют снижению степени защиты цинка.

3. Коррозия сплавных покрытий на основе Zn-Al и Zn-Mg

Покрытия цинковыми сплавами системы Zn-Al типа «Galvalume» (GL) (55 масс. % Al) и «Galfan» (GF) (5 масс. % Al + добавка мишметалла)

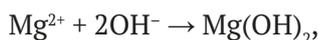
позволяют обеспечить коррозионную стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с цинком [17]. Микроструктура покрытий, полученных из сплавов «Galfan» и «Galvalume», различна. В GF основной является матрица η -фазы – твердого раствора железа в цинке с концентрацией Fe 0.03 масс. %, а Al присутствует в виде точечных включений (β -Al). В GL основу составляют дендриты с высоким содержанием Al, а междендритные пространства обогащены цинком [7, 18–21].

Различия в микроструктуре гетерофазных сплавов системы Zn-Al оказывают существенное влияние на их коррозионное поведение. Так, процесс в случае сплавов «Galvalume» в хлоридной среде начинается на богатых цинком участках поверхности. Происходит преимущественное растворение Zn из междендритных областей, при этом фаза, обогащенная Al, имеет более положительный потенциал и ускоряет коррозию покрытия, действуя как катод [18]. В то же время увеличение концентрации Al в сплаве приводит к появлению среди ПК таких соединений, как Al_2O_3 , AlOOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде тонкой пленки. Локальные островки смешанных продуктов коррозии сложного состава $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ формируются преимущественно на богатых цинком междендритных областях [7, 21]. При высоком содержании Cl^- гидроксо соединения алюминия превращаются в оксихлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12]. Коррозия сплавов типа «Galfan», характеризующихся небольшим содержанием алюминия, аналогична процессу с участием металлического Zn. Действительно, растворение η -фазы приводит к образованию ПК, характерных для цинка, включая ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При растворении же участков, содержащих Al, среди продуктов коррозии так же, как и в случае покрытий типа GL, появляются $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7, 21].

Включение соединений алюминия в состав продуктов коррозии способствует формированию более плотного защитного слоя, что в итоге приводит к увеличению защитного эффекта и повышению коррозионной стойкости покрытий на основе сплавов системы Zn-Al. Дополнительный эффект оказывает селективное растворение цинка с гетерофазной поверхности, которое приводит к увеличению шероховатости и создает топологически благоприятные условия для осаждения ПК, формирующих защитный слой [19–21].

Микроструктура Zn,Al-покрытий меняется при введении магния и кремния. При относи-

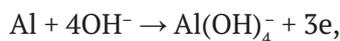
тельно невысокой концентрации магния формируются дендриты твердого раствора на основе алюминия, а в междендритной области, относительно богатой Zn, наблюдается образование плотной интерметаллидной фазы $MgZn_2$. Высокое содержание Mg и добавка Si (0.4 масс. %) обеспечивают образование в покрытии фазы Mg_2Si , а также способствуют увеличению толщины покрытия. При коррозии сплавов интерметаллид $MgZn_2$ выступает в роли анода и растворяется с образованием ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} , а на поверхности дендритной фазы, обогащенной Al, восстанавливается O_2 с выделением ионов OH^- . Ионы магния могут появляться в приэлектродном слое и в результате селективного растворения, повышая в дальнейшем коррозионную стойкость сплава [22]. Диффузия ионов Mg^{2+} в прикатодную зону раствора приводит к образованию компактного и плотного осадка гидроксида магния [7]:



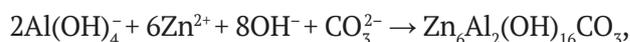
что способствует созданию барьера для диффузии кислорода к поверхности сплава [9, 22], подавлению реакции его восстановления и замедлению коррозионного процесса. Помимо образования защитного осадка, роль Mg^{2+} в повышении коррозионной стойкости связывают с нейтрализацией OH^- и CO_3^{2-} [9, 22]. Связывание OH^- в гидроксид $Mg(OH)_2$ приводит к буферизации pH приэлектродного слоя, что создает благоприятные условия для осаждения симонколлита, так как ионы OH^- приводят к щелочному разрушению СК. В свою очередь, связывание CO_3^{2-} в нерастворимый $MgCO_3$ предотвращает переход СК в гидроцинкит [23]. Согласно альтернативному подходу [24–26] присутствие Mg^{2+} не влияет на образование СК, а положительный вклад магния в защитный эффект ПК состоит в образовании смешанных оксидов типа $Zn_{(1-x)}Mg_xO$. Как следствие, возрастают количество OH^- -групп и отрицательный заряд на поверхности барьерного слоя [24, 25], поэтому увеличивается работа выхода электрона, повышается удельное электрическое сопротивление слоя, а скорость переноса заряда и коррозии в целом, напротив, снижается. Независимо от механизма действия, соединения магния повышают защитную способность барьерного слоя продуктов коррозии, вследствие чего коррозионная стойкость покрытия увеличивается.

В ходе коррозии цинковых покрытий с добавками Al и Mg возможно также соосаждение

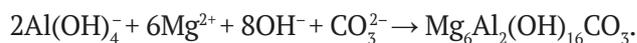
двойных слоистых гидроксидов, которые дополнительно препятствуют диффузии O_2 к поверхности металла. Механизм их формирования предполагает растворение алюминия из дендритов без образования защитного слоя:



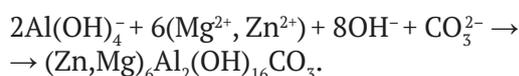
Присутствие в среде ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} определяет возможность соосаждения гидроксидных соединений цинка, магния и алюминия. По данным [27–29] покрытие ZnAlMg при коррозии в соляном тумане превращается в стабильный, прочный, богатый алюминием защитный слой, идентифицируемый как гидроксид карбоната цинка и алюминия, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$:



который защищает стальную основу от коррозионного воздействия и является основной причиной повышенной коррозионной стойкости покрытия ZnMgAl. Возможно участие магния в соосаждении двойных слоистых гидроксидов [30]:



а также образование еще более сложных соединений:



В [31] показано, что образование двойных слоистых гидроксидов положительно сказывается на повышении коррозионной стойкости покрытий. Авторы [30] отмечают, что образование этих соединений снижает подщелачивание слоя ПК, что предотвращает разложение уже образовавшихся продуктов. В то же время коррозионный процесс лишь замедляется, так как при увеличении времени выдержки в коррозионной среде в защитном слое обнаруживают ПК цинка.

Нерастворившийся остаточный «скелет» из алюминия может дополнительно усилить защитную функцию барьерного слоя ПК [32, 33].

В работах [34–37] исследовали влияние небольших (0.05–0.1 масс. %) добавок редкоземельных металлов (РЗМ) на коррозионную стойкость «горячих» цинковых покрытий, основу которых составляют сплавы Zn–Al (5 масс. %). Показано [15, 34], что модифицированное покрытие состава Zn-4,9Al-0,1РЗМ характеризуется в 2.5 раза меньшей скоростью хлоридной коррозии по

сравнению с цинком. Основными причинами повышения коррозионной стойкости полагают образование плотной мелкозернистой структуры покрытия [34], а также ингибирование превращения симонколлеита $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ в гидроцинкит $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [38] и снижение электропроводности и ионнообменных свойств защитного слоя ПК цинка в присутствии РЗМ [39].

4. Коррозия сплавных покрытий на основе Zn-Fe

Покрытия из сплавов системы Zn-Fe получают электроосаждением, погружением в расплав цинка, дополнительной термообработкой «горячих» покрытий, термодиффузионным насыщением из порошков цинка. Фазовый состав Zn,Fe-покрытий может включать следующие фазы: η -фазу (0.03 масс. % Fe), ζ -фазу ($FeZn_{15}$ 5.0–6.0 масс. % Fe); δ -фазу ($FeZn_{10}$ 7.0–11.5 масс. % Fe); Γ_1 -фазу (Fe_5Zn_{21} 17.0–19.5 масс. % Fe); Γ -фазу (Fe_3Zn_{10} 23.5–28.0 масс. % Fe) [40]. При этом в случае «горячих» покрытий поверхностные слои преимущественно состоят из богатых цинком η - и ζ -фаз, а отожженные и термодиффузионные покрытия представлены, в основном, δ -фазой $FeZn_{10}$.

Скорость коррозии Zn,Fe-покрытий нелинейно зависит от концентрации Fe. Значительной коррозионной стойкостью характеризуются гальванические покрытия Zn-Fe с концентрацией железа от 10 до 25 масс. % [41–44]. Увеличение содержания Fe выше 20 масс. % приводит к ускорению коррозии, а наиболее замедленным по данным [44–58] процесс является при концентрации железа 10 масс. %. Следует отметить, что данной оптимальной концентрации железа в большинстве случаев отвечают Zn,Fe-покрытия, прошедшие дополнительный отжиг. Наблюдаемый эффект можно связать с особенностями кристаллического строения и коррозионным поведением δ -фазы. Кроме того, предполагается [46], что при концентрации 10 масс. % Fe происходит ингибирование реакции восстановления O_2 в нейтральном растворе NaCl из-за образования барьерного слоя на основе $Zn(OH)_2$, равномерно распределенного по поверхности покрытия и в отличие от полупроводникового ZnO [47] характеризующегося крайне низкой электронной проводимостью [46, 50].

Коррозия Zn,Fe-покрытий сопровождается селективным растворением Zn и приводит к обогащению поверхности железом и ее морфологическому развитию, что положительно сказывается на росте и морфологии продуктов кор-

розии [46, 53], образующих достаточно плотный слой с низкими значениями пористости [56], ионной проводимости, а, следовательно, и скорости коррозии [54, 59]. При этом по данным различных авторов состав ПК Zn,Fe-покрытий и чистого цинка аналогичен и включает ZnO, $Zn(OH)_2$, СК и ГЦ [54, 60–62]. При длительной выдержке в слое ПК наблюдается появление соединений железа, например, $FeOOH$ разных модификаций [58, 62–65], Fe_2O_3 [65, 66] или Fe_3O_4 [67] в зависимости от условий коррозионного процесса. Некоторые предположения о влиянии железа на состав или свойства пленки ПК выдвигаются авторами [68–70] на основании данных, полученных при помощи химического соосаждения синтетических ПК из двух систем электролитов: $ZnCl_2$ - $FeCl_2$ и $ZnCl_2$ - $FeCl_3$. Так, в растворе с добавкой Fe^{2+} по мере увеличения ее концентрации происходит изменение морфологии осадка: вначале образуются мелкие разрозненные агломераты, затем листы, которые истончаются и вновь преобразуются в мелкие агрегаты. По данным рентгеновской дифрактометрии листы представляют собой СК, а тонкие листы – сложный гидроксохлорид цинка-железа: $[Zn_{(1-x)}Fe(III)_x(OH)_2]^{x+}[Cl^-]_x \cdot nH_2O$ [71]. При мольном соотношении $Fe/(Zn+Fe) = 0.6–0.8$ осадок рентгеноаморфен. При дальнейшем увеличении концентрации железа в осадке появляется феррит $ZnFe_2O_4$, а затем и магнетит Fe_3O_4 .

В растворе с добавкой Fe^{3+} образуются лишь мелкие агломераты частиц, представляющие собой ZnO, а осаждения СК не происходит. В этом случае благодаря близости ионных радиусов и электроотрицательности железа и цинка может быть сформирован достаточно стабильный компактный слой на основе триоктаэдрических гидроксидов [68–71].

Добавление симонколлеита к растворам, из которых осаждали гидроокись железа β - $FeOOH$, ингибирует кристаллизацию и рост частиц гидроокиси [72]. При этом встраивания Zn в структуру β - $FeOOH$ зарегистрировано не было, однако компактный аморфный осадок частиц β - $FeOOH$ характеризовался низкой адсорбционной способностью по отношению к H_2O и CO_2 . Эффект объясняют тем, что ПК цинка при растворении повышают pH растворов, за счет чего усиливается гидролиз Fe^{3+} с образованием гидроксокомплексов $Fe(OH)_x^{(3-x)+}$, которые конденсируются в аморфные оксиды/гидроксиды железа. Адсорбция ионов Zn^{2+} на них ингибирует кристаллизацию частиц β - $FeOOH$, в итоге осадок аморфно-

зируется и становится более компактным [72], а скорость коррозии Zn,Fe-покрытия снижается.

5. Коррозия покрытий Zn-Ni, Zn-Co

Покрытия на основе сплавов систем Zn-Ni и Zn-Co получают электроосаждением из растворов солей цинка с добавками солей никеля или кобальта [73–75]. При концентрации Ni менее 5 ат. % Zn,Ni-покрытия состоят преимущественно из η -фазы, при повышении концентрации Ni от 10 до 15 ат. % возможно присутствие δ -фазы (Ni_3Zn_{22}) и γ -фазы (Ni_5Zn_{21}), а при концентрации Ni выше 15 ат. % – появление α -фазы [76]. В Zn,-Co-покрытиях также возможно присутствие как твердых растворов кобальта в цинке, так и γ -фазы (Co_5Zn_{21}).

Аналогично сплавам системы Zn-Fe скорость коррозии Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий нелинейно зависит от концентрации легирующего металла. Среди Zn,Ni-покрытий наибольшую коррозионную стойкость имеют системы с концентрацией никеля 10–15 масс. % [76–83]. При этом ток коррозии сплава с концентрацией 15 масс. % в два раза меньше по сравнению со сплавом 22 масс. % [79, 84]. Эффект связывают с наличием в покрытии кубической γ -фазы (Ni_5Zn_{21}) [79, 84, 85], а также с тем, что в этом концентрационном интервале сплав является гомогенным [82]. Наибольшая коррозионная стойкость Zn,Co-покрытий наблюдается в диапазоне концентраций кобальта 10–20 масс. % ZnNi [86, 87], также отвечающего одной γ -фазе (Co_5Zn_{21}) [86], характеризующейся высокой коррозионной стойкостью [88].

Покрытия Zn-Ni в заметной степени подвержены селективному растворению цинка. В результате происходит обогащение поверхности никелем, не исключено и образование β - или α -фазы [82, 89]. По данным [90, 91] начальная скорость коррозии Zn,Ni-покрытий выше, чем у покрытий из чистого Zn, поскольку накопление Ni стимулирует катодную реакцию. Развитие коррозионного процесса вызывает образование трещин, способных достичь стальной подложки [89–91], а также приводит к дальнейшему увеличению относительного содержания Ni в продуктах коррозии и/или в слоях легирующего покрытия. По мере того, как за счет роста трещин увеличиваются площадь контактирующей с электролитом подложки и поверхностная доля никеля, устойчивость покрытия к гальванической коррозии снижается. По данным [92] сплавы Zn-Ni, содержащие 14 масс. % Ni и ниже, показывают более длительную гальваническую

защиту стальной подложки по сравнению с покрытиями, где концентрация Ni выше 18 масс. %.

Селективное растворение может оказывать и положительное влияние на коррозионную стойкость Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий за счет образования на поверхности своеобразного композита [93–95], состоящего из продуктов коррозии и металлической фазы, обогащенной Ni или Co [94]. Как и в случае иных цинковых сплавов, повышение шероховатости в ходе СР оказывает положительное влияние на образование компактного плотного слоя ПК, характеризующегося высоким сопротивлением [96–98].

Относительно высокую коррозионную стойкость Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий связывают и с особенностями формирования продуктов коррозии. Так, предполагается [99, 100], что в присутствии Co ускоряется растворение Zn, а следовательно, образование симонколлеита, за счет которого и происходит повышение коррозионной стойкости. Никелевая компонента, по данным [101], замедляет кристаллизацию слоистой структуры СК при коррозии Zn,Ni-сплавов. Происходит замещение цинка на никель в структуре СК, уменьшается размер и толщина кристаллитов, нарушается слоистая структура. В результате образуются комплексные осадки, имеющие низкую адсорбционную способность по отношению к коррозионно-активным газам [101]. Аналогично при коррозии покрытий Zn-Co среди ПК наряду с симонколлеитом обнаружен двойной гидроксид цинка и кобальта: $Zn_2Co_3(OH)_{10} \cdot 2H_2O$ [102]. Со временем доля СК в продуктах коррозии снижается, и появляются также α - $Co(OH)_2$, $CoCl_2 \cdot H_2O$ и ZnO. Образование сложных соединений с замещенными на Ni и Co атомами цинка, по данным авторов, приводит к повышению компактности и улучшению барьерных свойств продуктов коррозии. При этом авторы [103] отмечают, что даже при концентрации Co в покрытии менее 1 масс. % он препятствует превращению $Zn(OH)_2$ в ZnO. По этой причине ПК сплава системы Zn-Co включает очень небольшое количество ZnO по сравнению с продуктами коррозии чистого Zn. Аналогичный эффект наблюдался при исследовании продуктов коррозии покрытий Zn-Ni [104]. Учитывая, что в отличие от рыхлого полупроводникового ZnO гидроксид цинка компактен и обладает низкой электропроводностью, такой состав продуктов коррозии Zn,Co-покрытий способствует эффективному ингибированию коррозии [103].

6. Заключение

Коррозия покрытий на основе цинковых сплавов протекает по сложному механизму, включающему в себя целый ряд как электрохимических, так и химических процессов. Ключевыми факторами, которые оказывают влияние на коррозионную стойкость покрытий, являются микроструктура и фазовый состав покрытий; селективное растворение цинка; химическая природа и свойства продуктов коррозии.

Покрытия, поверхностные слои которых неоднородны по фазовому составу, имеют более низкую коррозионную стойкость по сравнению с гомогенными материалами. Роль селективного растворения цинка из сплавов не так однозначна. Селективное растворение цинка из сплавов может оказывать как положительное влияние на стойкость покрытия, так и стимулировать его дальнейшее окисление. Последнее происходит за счет появления коррозионных трещин, посредством которых электролит достигает поверхности защищаемого изделия. При этом гальваническая защита изделия может снизиться за счет накопления положительного металла и облагораживания электродного потенциала покрытия. В то же время в результате селективного растворения поверхность покрытия становится шероховатой, что обеспечивает высокую плотность активных центров зародышеобразования, на которых кристаллизуются продукты коррозии, обладающие защитным эффектом по отношению к покрытию.

Продуктами коррозии цинковых покрытий являются преимущественно оксид ZnO и гидроксид цинка Zn(OH)₂, а также основные соли, имеющие сложную слоистую структуру. Защитный эффект барьерного слоя продуктов коррозии обусловлен, во-первых, повышением компактности, образованием более плотной пленки, а, во-вторых, низкой электропроводностью. В первом случае пленка создает механический барьер диффузии агрессивных компонентов электролита и кислорода, во втором случае - дополнительное сопротивление, замедляя перенос электронов и снижая скорость коррозионного процесса в целом.

При длительной коррозии покрытий селективное растворение цинка сменяется совместным окислением металлов сплава. Легирующий металл окисляется и накапливается в слое продуктов коррозии в форме различных соединений. Его влияние на физико-химические характеристики продуктов коррозии цинка и по-

вышение коррозионной стойкости может быть различным. Ионы металлов способны встраиваться в структуру основных солей цинка, образуя сложные слоистые соединения. Кроме того, может произойти допирование пленки продуктов коррозии цинка оксидами и гидроксидами легирующих металлов. Происходит увеличение компактности пленки продуктов коррозии цинка и снижение ее электропроводности, что приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия.

Заявленный вклад авторов

Бирюков А. И. – идея, концепция обзора, написание текста, итоговые выводы. Козадров О. А. – написание текста, научное редактирование текста, итоговые выводы. Батманова Т. В. – подбор и систематизация материала, проведение 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. Falk T., Svensson J. E., Johansson L. G. The influence of CO₂ and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc: a laboratory study. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(9): 2993. <https://doi.org/10.1149/1.1838753>
2. Qu Q, Yan C., Wan Y., Cao C. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*. 2002;44(12): 2789–2803. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00076-8](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00076-8)
3. Qu Q, Li L., Bai W., Yan C., Cao C. Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*. 2005;47(11): 2832–2840. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.010>
4. Thierry D., Persson D., Luckeneder G., Stellnberger K. H. Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites. *Corrosion Science*. 2019;148: 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.033>
5. Kaiser H. De-alloying and dissolution induced cracking of the Zinc-iron δ phase. *Materials and Corrosion*. 1996;47(1): 34–41. <https://doi.org/10.1002/maco.19960470106>
6. Gilbert P. T. The nature of zinc corrosion products. *Journal of The Electrochemical Society*. 1952;99(1): 16–21. <https://doi.org/10.1149/1.2779652>
7. Odnevall Wallinder I., Leygraf C. A critical review on corrosion and runoff from zinc and zinc-based

- alloys in atmospheric environments. *Corrosion*. 2017;73(9): 1060–1077. <https://doi.org/10.5006/2458>
8. Lindström R., Svensson J. E., Johansson L. G. The atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl the influence of carbon dioxide and temperature. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147(5): 1751–1757. <https://doi.org/10.1149/1.1393429>
9. Hosking N. C., Ström M. A., Shipway P. H., Rudd C. D. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel. *Corrosion Science*. 2007;49(9): 3669–3695. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.032>
10. Graedel T. E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*. 1989;136(4): 193–203. <https://doi.org/10.1002/chin.198933345>
11. Mouanga M., Berçot P., Rauch J. Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization. *Corrosion Science*. 2010;52(12): 3984–3992. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.003>
12. Liu Y., Li H., Li Z. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8: 7753–7767. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)12843-4](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)12843-4)
13. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate. *Corrosion Science*. 2015;90: 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.014>
14. Zhu F., Persson D., Thierry D., Taxen C. Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions. *Corrosion*. 2000;56(12): 1256–1265. <https://doi.org/10.5006/1.3280514>
15. Azmat N. S., Ralston K. D., Muddle B. C., Cole I. S. Corrosion of Zn under acidified marine droplets. *Corrosion Science*. 2011;53(4): 1604–1615. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.044>
16. Yoo J. D., Volovitch P., Abdel Aal A., Allely C., Ogle, K. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel. *Corrosion Science*. 2013;70: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.024>
17. Kania H., Mendala J., Kozuba J., Saternus M. Development of bath chemical composition for batch hot-dip galvanizing – A review. *Materials*. 2020;13(18): 4168. <https://doi.org/10.3390/ma13184168>
18. Persson D., Thierry D., LeBozec N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere. *Corrosion Science*. 2011;53(2): 720–726. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.004>
19. Vu T. N., Volovitch P., Ogle K. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn–Al coatings on steel. *Corrosion Science*. 2013;67: 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.042>
20. Vu A. Q., Vuillemin B., Oltra R., Allély C. Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: a comparison between sulphate and chloride solutions. *Corrosion Science*. 2011;53(9): 3016–3025. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.048>
21. Zhang X., Odneval Wallinder I., Leygraf C. Atmospheric corrosion of Zn–Al coatings in a simulated automotive environment. *Surface Engineering*. 2018;34(9): 641–648. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1305658>
22. Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 2008;50(8): 2216–2231. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.008>
23. Volovitch P., Allely C., Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel. *Corrosion Science*. 2009;51(6): 1251–1262. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.005>
24. Yao C., Chen W., Zhu T., Tay S. L., Gao W. A study on corrosion behaviour of magnetron sputtered Zn–Mg coating deposited onto electro-galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*. 2014;249: 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.055>
25. Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B. Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 2012;65: 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.014>
26. Diler E., Lescop B., Rioual S., Nguyen Vien G., Thierry D., Rouvellou B. Initial formation of corrosion products on pure zinc and MgZn₂ examined by XPS. *Corrosion Science*. 2014;79: 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.029>
27. Ishikawa T., Murai M., Kandori K., Nakayama T. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn–Fe and Zn–Ti alloys. *Corrosion Science*. 2006;48: 3172–3185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.015>
28. Duchoslav J., Truglas T., Groß H., ... Stifter D. Structure and chemistry of surface oxides on ZnMgAl corrosion protection coatings with varying alloy composition. *Surface and Coatings Technology*. 2019;368: 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.006>
29. Schürz S., Luckeneder G. H., Fleischanderl M., Mack P., Gsaller H., Kneissl A. C., Mori G. Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel. *Corrosion Science*. 2010;52(10): 3271–3279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.044>
30. Duchoslav J., Steinberger R., Arndt M., ... Stifter D. Evolution of the surface chemistry of hot dip

- galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments. *Corrosion Science*. 2015;91: 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.033>
31. LeBozec N., Thierry D., Persson D., Riener C. K., Luckeneder G. Influence of microstructure of zinc-aluminium-magnesium alloy coated steel on the corrosion behavior in outdoor marine atmosphere. *Surface and Coatings Technology*. 2019;374: 897–909. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.052>
32. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes. *Corrosion Science*. 2015;90: 482–490. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.042>
33. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: the effect of HCO_3^- and NH_4^+ ions on the intrinsic reactivity of the coating. *Electrochimica Acta*. 2015;153: 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.140>
34. Amadeh A., Pahlevani B., Heshmati-Manesh S. Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings. *Corrosion Science*. 2002;44(10): 2321–2331. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00043-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00043-4)
35. Manna M., Naidu G., Rani N., Bandyopadhyay N. Characterisation of coating on rebar surface using hot-dip Zn and Zn-4.9 Al-0.1 misch metal bath. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(8): 1510–1516. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.001>
36. Li S., Gao B., Yin S. ... Zhu X. The effects of RE and Si on the microstructure and corrosion resistance of Zn–6Al–3Mg hot dip coating. *Applied Surface Science*. 2015;357: 2004–2012. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.172>
37. Fan H., Xu W., Wei L., Zhang Z., Liu Y., Li Q. Relationship between La and Ce additions on microstructure and corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2020;27: 1108–1116. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00482-1>
38. Hölzl G., Luckeneder G., Duchaczek H., Kleber C., Hassel A. W. Evolution and interaction of corrosive species during the initial NaCl particle induced corrosion on zinc coated skin-passed steel. *Corrosion Science*. 2017;127: 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.001>
39. Rosalbino F., Angelini E., Macciò D., Saccone A., Delfino S. Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn–5% Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*. 2009;54(4): 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.063>
40. Marder A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*. 2000;45(3): 191–271. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
41. Fukuzuka T., Kajiwaru K., Miki K. The properties of zinc-iron alloy electroplated steel Sheets. *Tetsu-to-Hagane*. 1980;66(7): 807–813. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.7_807
42. Watanabe T., Ohmura M., Honma T., Adaniya T. Iron-Zinc Alloy electroplated steel for automotive body pPanels. *SAE Technical Paper*. 1982;820424. <https://doi.org/10.4271/820424>
43. Suzuki I., Enjuji M. The development of the corrosion resistance of an Fe-Zn alloy coating on the basis of the behaviour of the corrosion product. *Corrosion Science*. 1986;26(5): 349–355. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90010-7)
44. Chang J. C., Wei H. H. Electrochemical and Mössbauer studies of the corrosion behavior of electrodeposited Fe Zn alloys on steel. *Corrosion Science*. 1990;30(8-9): 831–837. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90006-Q](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90006-Q)
45. Drewien C. A., Bencotter A. O., Marder A. R. Metallographic preparation technique for electrodeposited iron zinc alloy coatings on steel. *Materials Characterization*. 1991;26(1): 45–51. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(91\)90007-Q](https://doi.org/10.1016/1044-5803(91)90007-Q)
46. Sagiya M., Hiraya A., Watanabe T. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in 5% NaCl solution. *Tetsu-to-Hagane*. 1991;77(2): 244–250. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.2_244
47. Sagiya M., Hiraya A. Analysis of initial oxide films formed on zinc and zinc-iron alloy coatings. *Zairyo-to-Kankyo*. 1993;42(11): 721–727. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.42.721>
48. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in atmospheric exposure test. *Zairyo-to-Kankyo*. 1996;45(7): 432–438. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.45.432>
49. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in modified volvo test. *Zairyo-to-Kankyo*. 1996;45(8): 473–479. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.45.473>
50. Sagiya M., Hiraya A., Watanabe T. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in alkaline solutions. *Tetsu-to-Hagane*. 1991;77(2): 251–257. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.2_251
51. Miyoshi Y., Yoshida K., Azami T., Kanamaru T., Kado S. On the corrosion behavior of painted galvanized steel Sheet. *Tetsu-to-Hagane*. 1980;66(7): 858–867. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.7_858
52. Bandyopadhyay N., Jha G., Singh A. K., Rout T. K., Rani N. Corrosion behaviour of galvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*.

- 2006;200(14-15): 4312–4319. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.153>
53. Almeida E., Morcillo M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 2 – Galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000;124(2-3): 180–189. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00624-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00624-6)
54. Ooij W. J., Sabata A. Under-vehicle corrosion testing of primed zinc and zinc alloy-coated steels. *Corrosion*. 1990;46(2): 162–171. <https://doi.org/10.5006/1.3585083>
55. Lee H. H., Hiam D. Corrosion resistance of galvanized steel. *Corrosion*. 1989;45(10): 852–856. <https://doi.org/10.5006/1.3584993>
56. Dobias D., Pokorný P., Pernicová R. Evaluation of resistance of intermetallic Fe-Zn coating in the model environment as concrete pore solution. *Procedia Engineering*. 2017;172: 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.053>
57. Barranco V., Feliu Jr. S., Feliu S. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. *Corrosion Science*. 2004;46(9): 2203–2220. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.032>
58. Pritzel dos Santos A., Manhabosco S. M., Rodrigues J. S., Dick L. F. P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. *Surface and Coatings Technology*. 2015;279: 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.046>
59. Rout T. K., Bandyopadhyay N., Venugopalan T., Bhattacharjee D. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvannealing coating in saline environment. *Corrosion Science*. 2005;47(11): 2841–2854. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.005>
60. Hamlaoui Y., Pedraza F., Tifouti L. Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. 2008;50(6): 1558–1566. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.010>
61. Thierry D., LeBozec N. Corrosion products formed on confined hot-dip galvanized steel in accelerated cyclic corrosion tests. *Corrosion*. 2009;65(11): 718–725. <https://doi.org/10.5006/1.3319098>
62. Sato Y., Azumi K. Transition of the corrosion protection mechanism of iron partially covered with zinc coating. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(10): 509–514. <https://doi.org/10.1149/2.0241510jes>
63. El-Mahdy G. A., Nishikata A., Tsuru T. Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions. *Corrosion Science*. 2000;42(1): 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00057-8)
64. Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel. *Corrosion Science*. 2012;63: 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.048>
65. Winiarski J., Tylus W., Lutz A., De Graeve I., Szczygieł B. The study on the corrosion mechanism of protective ternary ZnFeMo alloy coatings deposited on carbon steel in 0.5 mol/dm³ NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;138: 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.011>
66. Almeida E., Morcillo M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 3 – Electrogalvanized steel/galvanized interface. *Surface and Coatings Technology*. 2000;124(1): 44–52. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00625-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00625-8)
67. Padilla V., Alfantazi A. Corrosion performance of galvanized steel in Na₂SO₄ and NaCl solutions at subfreezing temperatures. *Corrosion*. 2013;69(2): 174–185. <https://doi.org/10.5006/0645>
68. Ishikawa T., Matsumoto K., Yasukawa A., Kandori K., Nakayama T., Tsubota T. Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts. *Corrosion Science*. 2004;46(2): 329–342. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00155-0)
69. Ishikawa T., Murai M., Kandori K., Nakayama T. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn-Fe and Zn-Ti alloys. *Corrosion Science*. 2006;48(10): 3172–3185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.015>
70. Tanaka H., Fujioka A., Futouy A., Kandori K., Ishikawa T. Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180(7): 2061–2066. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.001>
71. Morimoto K., Tamura K., Anraku S., Sato T., Suzuki M., Yamada H. Synthesis of Zn-Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;228: 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.045>
72. Tanaka H., Wakatsuki J., Kandori K., Ishikawa T., Nakayama T. Role of zinc compounds on the formation, morphology, and adsorption characteristics of β-FeOOH rusts. *Corrosion Science*. 2010;52(9): 2973–2978. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.010>
73. Rashwan S. M., Mohamed A. E., Abdel-Wahaab S. M., Kamel M. M. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn-Co alloys obtained from glycinate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33: 1035–1042. <https://doi.org/10.1023/A:1026280109296>
74. Bahrololoom M. E., Gabe D. R., Wilcox G. D. Microstructure, morphology and corrosion resistance of electrodeposited zinc-cobalt compositionally modulated alloy multilayer coatings. *Transactions of the*

- IMF. 2004;82(1-2): 51–58. <https://doi.org/10.1080/00202967.2004.11871554>
75. Carpenter E. O. S., Farr J. P. G. Characterization of zinc-cobalt electrodeposits. *Transactions of the IMF*. 1998;76(4): 135–143. <https://doi.org/10.1080/00202967.1998.11871213>
76. Tian W., Xie F. Q., Wu X. Q., Yang Z. Z. Study on corrosion resistance of electroplating zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Interface Analysis*. 2009;41(3): 251–254. <https://doi.org/10.1002/sia.3017>
77. Siitari D. W., Sagiya M., Hara T. Corrosion of Ni-Zn electrodeposited alloy. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1983;23(11): 959–966. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.23.959>
78. Shastry C. R., Townsend H. E. Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy-coated sheet steels. *Corrosion*. 1989;45(2): 103–119. <https://doi.org/10.5006/1.3577827>
79. Giridhar J., Van Ooij W. J. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1992;53(1): 35–47. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90101-F](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90101-F)
80. Baldwin K. R., Robinson M. J., Smith C. J. E. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion Science*. 1993;35(5-8): 1267–1272. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90347-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90347-J)
81. Ramanauskas R., Muleshkova L., Maldonado L., Dobrovolskis P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests. *Corrosion Science*. 1998;40(2-3): 401–410. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00144-3)
82. Gavrila M., Millet J. P., Mazille H., Marchandise D., Cuntz J. M. Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000;123(2-3): 164–172. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00455-7)
83. Byk T. V., Gaevskaya T. V., Tsybulskaya L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(24): 5817–5823. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>
84. Beltowska-Lehman E., Ozga P., Swiatek Z., Lupi C. Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn-Ni coatings. *Crystal Engineering*. 2002;5(3-4): 335–345. [https://doi.org/10.1016/S1463-0184\(02\)00045-X](https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00045-X)
85. Fratesi R., Roventi G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surface and Coatings Technology*. 1996;82(1-2): 158–164. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02668-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02668-1)
86. Hino M., Hiramatsu K., Nishida N., Hiramatsu M., Kawasaki H. Effect of Co content on corrosion resistance of electroplated Zn-Co alloys from sulfate solutions. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*. 1992;43(9): 873–877. <https://doi.org/10.4139/sfj.43.873>
87. De Lima-Neto P., Correia A. N., Colares R. P., Araujo W. S. Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18: 1164–1175. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000600010>
88. Lichušina S., Chodosovskaja A., Sudavicius A., ... Juzeliunas E. Cobalt-rich Zn-Co alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance. *Chemija*. 2008;19(1): 25–31.
89. Stein M., Owens S. P., Pickering H. W., Weil K. G. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films. *Electrochimica Acta*. 1998;43(1-2): 223–226. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00228-4)
90. Hagi, H., Inokuchi K., Hayashi Y., Higashi K. Corrosion process of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloy electroplatings. *Tetsu-to-Hagane*. 1987;73(14): 1730–1737. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.73.14_1730
91. Felloni L., Fratesi R., Quadrini E., Roventi G. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987;17: 574–582. <https://doi.org/10.1007/BF01084132>
92. Baldwin K. R., Robinson M. J., Smith C. J. E. Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel. *British Corrosion Journal*. 1994;29(4): 299–304. <https://doi.org/10.1179/000705994798267557>
93. Fedrizzi L., Ciaghi L., Bonora P. L., Fratesi R., Roventi G. Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by EIS. *Journal of applied electrochemistry*. 1992;22(3): 247–254. <https://doi.org/10.1007/BF01030185>
94. Hosny A. Y., El-Rafei M. E., Ramadan T. A., El-Gafari B. A., Morsy S. M. Corrosion resistance of zinc coatings produced from a sulfate bath. *Metal Finishing*. 1995;93(11): 55–59. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(05\)80050-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(05)80050-9)
95. Short N. R., Abibsi A., Dennis J. K. Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coatings. *Transactions of the IMF*. 1989;67(1): 73–77. <https://doi.org/10.1080/00202967.1989.11870845>
96. Kawafuku J., Katoh J., Toyama M., Ikeda K., Nishimoto H., Satoh, H. Properties of zinc alloy coated steel sheets obtained by continuous vapor deposition pilot-line. *SAE Technical Paper*. 1991;912272. <https://doi.org/10.4271/912272>
97. Mosavat S. H., Shariat M. H., Bahrololoom M. E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings. *Corrosion Science*. 2012;59: 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.012>

98. Kwon M., Jo D., Cho S. H., ... Park J. M. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;288: 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.027>
99. Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., Nemska S., Raichevsky G. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn–Co and their influence on the protective ability. *Surface and Coatings Technology*. 2002;157(2-3): 171–178. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00161-5)
100. Karahan I. H., Çetinkara H. A. Study of effect of boric acid on Zn–Co alloy electrodeposition from acid baths and on composition, morphology and structure of deposit. *Transactions of the IMF*. 2011;89(2): 99–103. <https://doi.org/10.1179/174591911X12968393517774>
101. Tanaka H., Moriwaki N., Ishikawa T., Nakayama T. Simulating study of atmospheric corrosion of Zn–Ni alloy coating on steels in marine zone: Structure and properties of artificially synthesized Ni (II)-doped zinc hydroxychloride rust particles. *Advanced Powder Technology*. 2015;26(2): 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.010>
102. Ortiz Z. I., Díaz-Arista P., Meas Y., Ortega-Borges R., Trejo G. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2703–2715. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>
103. Zhang-mi T., Zhe-long Y., Mao-zhong A., Wen-liang L., Jing-shuang Z. Research on the structure and the corrosion resistance of Zn–Co alloy coating. *Transactions of the IMF*. 1999;77(6): 246–247. <https://doi.org/10.1080/00202967.1999.11871293>
104. Ivaskevicius E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R. Dealloying of electrodeposited zinc nickel alloy coatings. *Chemija*. 2001;12: 204–209.

Информация об авторах

Бирюков Александр Игоревич, к. х. н., доцент кафедры аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4020-8450>
BiryukovAI.csu@yandex.ru

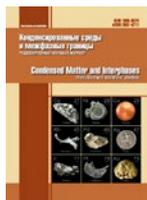
Козадеров Олег Александрович, д. х. н., с. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Батманова Татьяна Викторовна, ст. преподаватель кафедры аналитической и физической химии (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8049-0940>
batmanovatt@gmail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023; одобрена после рецензирования 17.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Обзор

Обзорная статья

УДК 542.943.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

Перспективы мембранного катализа в водородной энергетике. Мини-обзор

В. А. Шапошник✉

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

Аннотация

Без сомнения, развитие водородной энергетики сегодня чрезвычайно актуально, поскольку она не только позволяет решить проблему выработки энергии из возобновляемого источника воды, но и может исключить образование парниковых газов. Говорят, что все новое – это хорошо забытое старое. Статья, в первую очередь, посвящена превосходной, но до сих пор не реализованной работе Сент-Клера Девиля, который получил водород из водяного пара, применяя мембранный метод. Он использовал глиняную трубку в качестве мембраны, избирательно пропускающей водород. Процесс происходил при нагревании до 950 °С. Сент-Клер Девилю удалось получить только смесь водорода и кислорода в соотношении 4:1, а затем применить химические реакции для очистки продукта от кислорода.

Современные мембранные катализаторы на основе палладия или его сплавов избирательно проницаемы исключительно для водорода. Это означает, что метод мембранного катализа с мембранами из палладия позволит более эффективно осуществлять процесс термической диссоциации воды и решить проблемы водородной энергетики, используя только возобновляемое сырье.

В этом обзоре также рассмотрена история открытия водорода и методов его получения. Дан анализ различных методов производства энергии – ископаемое сырье, ветродвигатели, солнечные батареи, гидроэнергетика, электролиз, атомная энергетика, на основе которых составляется прогноз. Обзор следует рассматривать как приглашение к дальнейшим дискуссиям на эту очень актуальную и важную тему.

Ключевые слова: энергия, водород, экология, экономика, устойчивое развитие, мембраны, палладий, катализ, водяной пар

Для цитирования: Шапошник В. А. Перспективы мембранного катализа в водородной энергетике. Мини-обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 37–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

For citation: Shaposhnik V. A. Perspective of membrane catalysis in hydrogen energetics. Mini-review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 37–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

✉ Шапошник Владимир Алексеевич e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

© Шапошник В. А., 2024



1. Введение

1.1. Ранняя история водородной энергетики

Будущего еще нет. Настоящее является будущим, непрерывно перетекающим в прошлое. Следовательно, реальностью является только прошлое, и предвидение также является операцией над прошлым.

Предисловием к истории водородной энергетики является сам факт открытия водорода Генри Кавендишем в 1766 году [1], хотя автор открытия полагал, что открыл горючий газ флогистон, который искали его современники. Для получения водорода Кавендиш использовал реакцию серной или соляной кислоты с металлами цинком, железом или оловом. Он обнаружил, что водород горит на воздухе. Сейчас этот опыт используется в школах и на первом курсе обучения химиков в университете, но для промышленного производства он не применяется в связи с высокой стоимостью реагентов. Первая страница истории водородной энергетики была написана в 1800 году. Лондонский профессор медицины А. Карлайл, познакомившись с конструкцией элемента Вольта, бросил лекции, отложил операции, изготовил элемент из 17 серебряных полукрон и 17 цинковых пластин, опустил припаянные к крайним пластинам провода в воду и наблюдал выделение газов. У. Николсон помог ему определить, что на одном электроде выделялся водород, а на другом кислород. Объем выделенного водорода вдвое превышал объем выделенного кислорода. Удовлетворив свое чувство любознательности, Карлайл вернулся к прежней работе, а Николсон с Круикшенком, продолжили исследования электролиза растворов солей и опубликовали результаты [2].



Рис. 1. Сент-Клер Деви́ль (1818–1881)

Новый подход к проблеме водородной энергетике был предложен Анри Сент-Клер Деви́лем, рис. 1, [3–6]. Установка Деви́ля показана на рис. 2. Главным элементом является трубка из обожженной неглазированной белой глины (каолина). Каолин является алюмосиликатом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющим пористую структуру и свойства слабокислотного катионообменника. Трубка из каолина была помещена в центр печи и в неё через штуцер d подавался из колбы или реторты водяной пар. Каолиновая трубка вставлена в более широкую глазированную фарфоровую трубку, не пропускающую для газов. Края трубки замуровывали (закрепляли) глиняной замазкой. Трубки помещались в печь, которую топили мелкими кусками кокса. Было установлено, что для

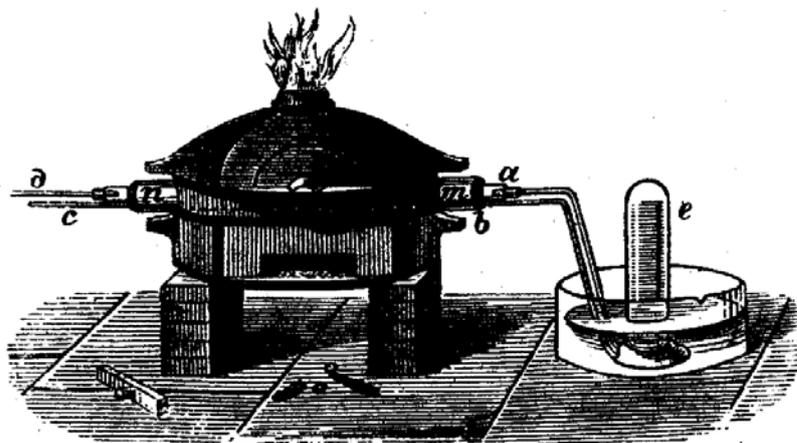


Рис. 2. Установка Сент-Клер Деви́ля для получения водорода

термической диссоциации молекул воды достаточно 950 °С.

Сент-Клер Деви́ль был знаком с трудами исследователя мембранных процессов и основателя коллоидной химии Томаса Грэма [7]. Т. Грэм показал, что потоки водорода через стеклянные мембраны или животный пузырь в 4 раза больше потоков кислорода. Результат, полученный Деви́лем при диффузии через каолиновую мембрану, был близок к результату, полученному Грэмом при диффузии водорода и кислорода через мембраны другой природы. Таким образом, пространство между каолиновой и фарфоровой трубками обогащалось водородом, однако содержало кислород. Для предотвращения горения смеси водорода и кислорода Сент-Клер Деви́ль в кольцеобразное пространство между трубками пропускал углекислый газ через трубку *c*. Остаток кислорода реагировал с водородом с образованием воды. Углекислый газ, выходящий из трубки *b*, нейтрализовался щелочью. В результате Деви́ль получал на выходе из пространства между трубками чистый водород. Глиняная мембрана не является высокоселективной по отношению к водороду. В настоящее время известны мембраны, которые избирательно пропускают водород, что может принципиально усовершенствовать метод Сент-Клер Деви́ля. Отметим, что если при термической диссоциации отсутствует селективная мембрана, то даже при давлении 0.1 атм 40%-ная диссоциация может быть получена только при 3000 °С.

1.2. Анализ современных методов получения водорода

В прошлые века было принято оценивать технологии только с точки зрения экономики. Вызов, брошенный нам природой в настоящее время, делает необходимой оценку технологий не только с экономической, но и с экологической точки зрения. Речь идет, в первую очередь, об отклонении изменения температуры поверхности земли от циклической зависимости [8] в сторону экспоненциального роста во времени [9]. Это оценивается как глобальное потепление. Его причиной является увеличение концентрации парниковых газов. Парниковые газы до определенной концентрации необходимы для сохранения тепла атмосферы, но их избыток приводит к глобальному потеплению, признаки которого уже очевид-

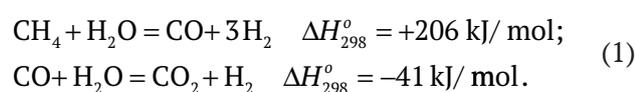
ны. В связи с этим оценка уже существующих и новых технологий должна учитывать генерацию парниковых газов и, в первую очередь, диоксида углерода.

Термины экономика и экология имеют один и тот же корень. Греческое слово οἶκος означает дом, то есть речь идет о нашем общем доме Земле. Но если экономика, несмотря на тенденцию к глобализации, носит преимущественно локальный характер, так как страны защищены своими границами от других стран, то экологическая обстановка принципиально глобальна, так как конвекция стремится уравнивать градиенты температур и концентраций. В связи с этим экологические проблемы не могут быть узко национальными и являются общемировыми.

Обсудим с этой точки зрения проблемы водородной энергетики. Прогресс промышленности начинается с науки. Ее идеи, попадая на благодатную почву, реализуются. При реализации возникают проблемы, требующие дополнительного исследования. Так образуется замкнутая связь между наукой и производством. Примером может служить открытие Ю. Либигом необратимого извлечения из почвы минеральных веществ при питании человека [10]. Он предложил для сохранения плодородия почв использовать минеральные удобрения, содержащие азот, калий и фосфор. Калий и фосфор можно внести в почву природными соединениями, но для получения аммиака для азотсодержащих удобрений необходим водород. Впервые проблема получения аммиака для использования в качестве удобрения была решена концерном BASF совместно с учеными, получившими за эти исследования Нобелевские премии (Ф. Габер, К. Бош) [11]. Эффективный и дешевый катализатор для синтеза аммиака из азота и водорода был найден А. Митташем [12]. Многотоннажное производство аммиака было впервые организовано на предприятии Лойна вблизи Мерзебурга в 1920 г. Для синтеза аммиака требуются азот и водород. Но если азот является главным компонентом атмосферного воздуха, то водород должен быть получен методами химической технологии. Так возникла впервые проблема крупномасштабного производства водорода.

Водород для синтеза аммиака в настоящее время получают реакцией метана с водяным паром [13]. Труба реактора является мембранным катализатором. Для её изготовления луч-

ше всего использовать металлы Pd, Pt, Ru, Rh, Ir [14], однако на практике используют значительно более дешевый катализатор из Ni. Реакционно более активные металлы Fe, Co не применяют вследствие их окисления в процессе проведения реакции. Типичный катализатор состоит из относительно больших частиц никеля, нанесенных на Al_2O_3 . Процесс проводят при высоких температурах (до 1000 °C), однако при использовании мембран из сплавов палладия и серебра, температура может быть понижена до 500 °C. При проведении реакции получается смесь H_2 , CO и CO_2 . Реакция протекает по следующей схеме



Метод получения водорода для синтеза аммиака реакцией метана и водяного пара отличается от метода Сен-Клер Девилля, использовавшего в качестве реагента только водяной пар. Использование смеси метана и водяного пара экономически эффективно. Рентабельность использования метана для получения водорода привела к мысли исключить водяной пар из реагентов, но такой метод должен использовать невозновляемый источник энергии, который будет исчерпан уже в нашем столетии. Кроме того, повышенное содержание метана приводит к отложению на поверхности катализатора углерода в виде искривленных графитовых слоев [14]. Образование из них нитей родственно синтезу углеродных нанотрубок. Это приводит к забивке реактора и разрушению катализатора. Добавление в реакцию фазу водяного пара предотвращает отложение углерода на поверхности катализатора. Были проведены эксперименты с разными соотношениями водяного пара и метана и было установлено, что повышение доли водяного пара приводит к увеличению доли конвертируемого в процессе реакции метана [13]. Присутствующая в природном газе сера не только отравляет катализатор, но и препятствует использованию водорода в топливном элементе [14]. Реакции (1) показывают, что кроме водорода её продуктом является парниковый газ диоксид углерода, а промежуточным продуктом является отравляющий газ оксид углерода. Так как метан, являющийся главным компонентом природного газа, относится к невозновляемым источникам энергии, то совершенствование методов и технологии

получения водорода представляется в настоящее время актуальной задачей.

Метод получения водорода электролизом из воды или водных растворов солей известен давно [2], и он продолжает применяться в настоящее время [15–20]. Для электролиза необходима электроэнергия. В настоящее время 37 % электроэнергии получают сжиганием угля. Кажущаяся экологическая чистота производства электроэнергии, вырабатываемой тепловыми электростанциями, обманчива, если смотреть на неё только с позиций потребителя. При производстве 1 кВт часа электроэнергии сжиганием угля в атмосферу выбрасывается 0.5 моль-экв серной и азотной кислот, которые губят леса, разрушают памятники архитектуры и увеличивают коррозию металлов. Кроме того, в атмосферу выбрасываются 1 кг углекислого газа (парникового газа), 14 г шлака, а также радиоактивные изотопы [17–19]. Переход производства электроэнергии на природный газ принципиально улучшил экологическую обстановку. Доля электростанций, работающих на природном газе, 24 %, но нельзя забывать, что природный газ является невозновляемым источником энергии, и продукт его сгорания диоксид углерода – парниковый газ [20].

Использование энергии течения рек известно уже давно, и в настоящее время её доля в общем производстве электроэнергии составляет 16 %. Несмотря на то, что гидроэнергия является возобновляемым источником энергии, для прогресса этого метода существует ряд препятствий. Для возведения гидроэлектростанций необходимо строить плотины (дамбы), что приводит к изменению природных условий. Вода выше плотин затапливает земли, пригодные для сельского хозяйства. Это могут быть и живописные участки природы, и исторические места. Выше плотин набирается ил, а ниже плотин уменьшается концентрация питательных веществ в воде. Плотины препятствуют миграции рыб и их нересту. В связи с этим строительство новых дамб в США не планируется, а одна из них в штате Мен уже снесена, и в штате Колумбия планируется снос еще двух дамб [8]. Эти аргументы не позволяют с оптимизмом смотреть на будущее гидроэнергетики.

В настоящее время доля электроэнергии, производимой атомными электростанция-

ми, составляет 10 %. В ряде стран (США, Россия, Франция, Япония и др.) атомные электростанции рассматривают в качестве самого перспективного источника энергии. Так как производство электроэнергии АЭС постоянно в течение суток, а многие предприятия не работают ночью, то предполагается использование их в это время для получения водорода электролизом. Современные реакторы на тепловых и медленных нейтронах работают на обогащенном уране-235, доля которого в природном уране составляет всего 0.7 %. «Быстрые» реакторы могут работать на уране-238, содержание которого 99.3 %, что позволяет использовать отвалы в качестве реакторного топлива. В России на Белоярской атомной станции энергоблок с реактором на быстрых нейтронах работает уже 30 лет. Если такую технологию нельзя назвать полностью возобновляемым источником энергии, то можно сказать, что она достаточно далеко по сравнению с природным газом и нефтью расширяет возможности получения долговременного источника энергии. Однако ряд стран (Германия, Италия, Испания, Бельгия, Швейцария, Австрия) прекращают работу АЭС. Причиной являются алармические настроения после аварий АЭС в Чернобыле и Фукусиме. А также возможно, что лидеры этих стран предусматривают их опасность во время войн, когда АЭС могут легко превратиться в источник катастроф. Будущее АЭС в настоящее время трудно однозначно оценивать.

Ветер является бесплатным, экологически чистым и возобновляемым источником энергии. Его энергию издавна использовали парусные суда и мельницы. Ветроэнергетика в настоящее время ограничена в мировом масштабе 5 %, но исследователи и инженеры Европы совершенствуют ветродвигатели и планируют к 2030 году достичь 20 % от общего производства энергии. Однако у ветроэнергетики есть свои проблемы. К ним, в первую очередь, относится прерывность процесса и передача энергии на расстояния. Есть трудности установки ветрогенераторов, причем зимой ветротурбины могут замерзать. Эти трудности не останавливают развитие ветроэнергетики, но очевидно, что она также не сможет стать доминирующим источником энергии.

Актуальной проблемой является повышение эффективности использования солнечной энер-

гии. В настоящее время её доля в мировом производстве электроэнергии мала (3 %) На этом пути есть успехи, есть и неудачи. Президент США Д. Картер был увлечен идеей использования солнечной энергии и на крыше Белого дома поставил солнечный нагреватель, который при работе дал течь и был в результате помещен в библиотеку-музей Картера [9]. Не все регионы эффективны для использования солнечной энергии, поэтому возник проект размещения фотоэлементов в пустыне Сахара и последующей передачи энергии в Европу.

В результате анализа можно сделать вывод о перспективности для энергетики получения водорода методом мембранного катализа водяных паров и использования энергии АЭС для электролиза воды или водных растворов солей с последующим применением топливных элементов для создания электростанций [20].

2. Метод мембранного катализа для получения водорода

Термин устойчивое развитие (sustainable development) был предложен в 1983 году, когда ООН создала Всемирную комиссию по окружающей среде и развитию. Концепция устойчивого развития стала парадигмой и её следует понимать, как развитие, отвечающее потребностям настоящего времени без ущерба для способности будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности. С этой точки зрения интенсивное использование углеводородного топлива и угля в настоящее время лишает будущие поколения источников энергии. В связи с этим метод мембранного катализа, использующий пары воды в качестве реагента, имеет наибольшие перспективы, так как применяет возобновляемый источник и свободен уже в настоящее время от вредных выбросов в атмосферу и почву.

Для реализации метода мембранного катализа нет необходимости в создании принципиально новых аппаратов. Для его реализации в промышленности могут быть использованы установки для получения водорода при синтезе аммиака. Для перехода на новую технологию достаточно прекратить подачу метана в процессах риформинга и использовать в качестве мембран материалы, на поверхности которых будет нанесен нанодисперсный палладий. Катализатором в этом процессе будет палладий.

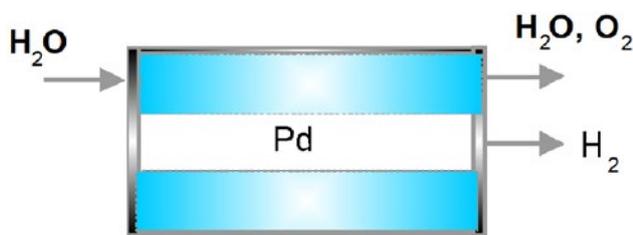


Рис. 3. Реактор для получения водорода из водяных паров

Электронная структура палладия в порядке увеличения энергии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$. Это приводит к тому, что мембрана из палладия селективно пропускает исключительно водород, который может использоваться в качестве источника энергии или быть преобразован с помощью топливного элемента в электрическую энергию.

Причина исключительной избирательности палладиевой мембраны может быть объяснена с позиций электростатического взаимодействия её поверхности с молекулами воды. Рис. 4 показывает модель взаимодействия на примере атома палладия и молекулы воды. Слева - начальное состояние, в котором молекула воды находится на поверхности палладия. Молекула воды имеет постоянный электрический дипольный момент $\mu = 1.84 (\pm 0.02) \cdot 10^{-18}$ эл. ед. см [19]. При определении величины дипольного момента условно вводится направление от отрицательного полюса диполя к положительному. Значения квадрупольного и октупольного моментов молекул воды дают полезные сведения о распределении заряда в молекуле. Каждый атом также является диполем, в котором ядро заряжено положительно, а подвижная электронная оболочка заряжена отрицательно. При этом ядра и электроны совершают колебания, в ре-

зультате которых потенциальная энергия обусловлена электростатическим взаимодействием диполей. Важно обратить внимание на то, что поверхность любого атома, а палладия, в связи с особенностью его электронного строения, особенно, заряжена отрицательно, что важно для понимания механизма любого каталитического процесса. Так как молекула воды является сильнополярной, то на поверхности палладия, заряженной отрицательно, она ориентируется к ней атомами водорода. Проведенный квантово-химический расчет показывает результат взаимодействия [21], при котором молекула воды была разорвана кулоновскими силами, и атомы водорода оказались внутри палладиевой мембраны, а атом кислорода остался на поверхности мембраны. Прошедшие под действием градиента химического потенциала через палладиевую мембрану атомы водорода рекомбинируют в молекулы на противоположной стороне мембраны. Мембранный катализ отличается от поверхностного тем, что реагенты адсорбируются на поверхности, а затем после реакции продукты отрываются от неё. Например, при синтезе аммиака на поверхности катализатора происходит разрыв прочной тройной связи в молекуле азота, а затем атомы азота реагируют с атомами водорода и при получении молекул аммиака отрываются от поверхности. При мембранном катализе также происходит адсорбция молекул реагента на поверхности катализатора, но затем один из продуктов диффундирует через мембрану. Это способствует более полному разделению продуктов и реагентов. В этом преимущество мембранного катализа.

Представленный вариант получения водорода методом мембранного катализа для

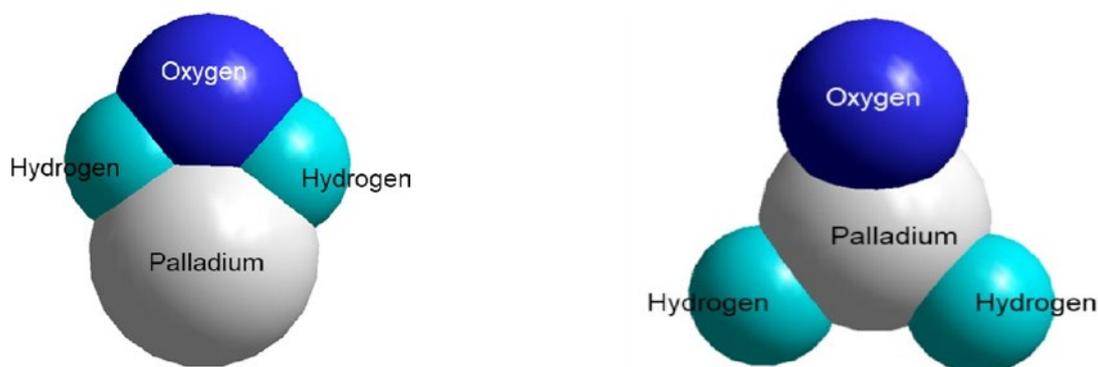
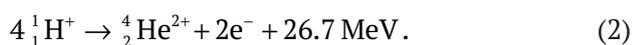


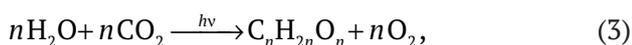
Рис. 4. Модель взаимодействия молекулы воды и атома палладия. Слева – до начала каталитической реакции, справа – во время реакции

последующего применения его как горючего или в топливном элементе является частным случаем глобальных процессов, протекающих во Вселенной. Во-первых, мы используем прямо или косвенно энергию Солнца. На Солнце и других звездах при высоких температурах происходит ионизация атомов водорода, превращающая их в ядра (протоны). Источником энергии звезд является цепь реакций, из которых главная реакция между ядрами водорода, в результате которой получается гелий:

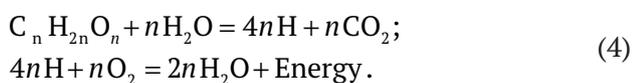


Всего на Солнце 75 % водорода и 24 % гелия. Межзвездная среда содержит 90 % водорода и 10 % гелия, что соответствует элементному составу молодых звезд. Продолжительность жизни нашей планеты оценивается приблизительно в 5 млрд лет, и мы находимся в середине её жизни.

Из всей солнечной энергии, доходящей до поверхности Земли, в процессе фотосинтеза улавливается в среднем только 0.3 %. Химики ставят задачи синтезировать супермолекулы, которые бы позволили принципиально увеличить поглощение солнечной энергии, однако в настоящее время значимых результатов не достигнуто [22]. Процесс фотосинтеза с точки зрения лауреата Нобелевской премии А. Szent-Györgyi является прежде всего реакцией, в которой солнечная энергия используется для диссоциации воды:



а полученные углеводы он рассматривал как «поставщика» водорода, основным назначением которого является настоящая энергоснабжающая реакция его сжигания [23]:



Он полагал, что в живых организмах есть только одно топливо – водород.

Фотосинтез производит большое количество биомассы, которая может быть использована в качестве возобновляемого источника энергии. В Бразилии 30–60 % автомобильного топлива составляет этанол, полученный из биомассы [9]. Если до сих пор человек извлекал углеводороды, которые были получены из продуктов фотосинтеза миллионы лет назад в недрах Земли, то теперь открывается воз-

можность превращать продукты фотосинтеза в источник энергии сразу и сейчас. Биоэнергетика имеет свои проблемы. В настоящее время этанол дороже бензина, но это не единственное препятствие на пути увеличения использования биомассы. Главным препятствием является необходимость расширения площадей для производства биомассы, которое вступает в конфликт с необходимостью увеличения площадей пищевых культур в связи с экспоненциальным ростом народонаселения. Перспективным является использование для этой цели водорослей, которые способны давать в три раза больше биомассы на единицу площади, чем пальмовые плантации, и в 6 раз больше, чем кукурузные плантации.

3. Заключение

Анализ способов получения энергии позволил определить наиболее перспективные методы для будущей водородной энергетике. Во-первых, это метод, использующий энергию атомных электростанций для получения водорода электролизом. Во-вторых, это использование этанола, полученного фотосинтезом из биомассы. В-третьих, как наиболее перспективный подход мы рассматриваем получение водорода методом мембранного катализа термической диссоциации водяного пара. В качестве мембраны может быть использован металл, на поверхность которого нанесен палладий, избирательно пропускающий водород. Водород может быть использован непосредственно в качестве топлива, не имеющего вредных выбросов. Однако водород также может быть направлен в топливный элемент для получения электроэнергии. Такими мы видим будущие электростанции. В некоторых случаях для нагрева мембранного реактора может быть использована энергия атомных электростанций.

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

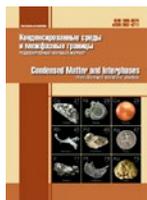
1. Cavendish H. Three papers, containing experiments on factitious air. *Proceedings of the Royal Society of London, Philosophical Transactions of the Royal Society*. 1766; 56: 141–184. / Three papers, containing experiments on factitious air. *The Scientific*

- Papers of the Honourable Henry Cavendish*. 77–101. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511722424.005>
2. Nicholson W., Carlisle A. V. Letter from Henry Moyes M. D. to Maxwell Garthshore M. D. containing an account of some interesting experiments in galvanic electricity. *The Philosophical Magazine*. 1800; 7(28), 347–350. <https://doi.org/10.1080/14786440008562594>
 3. Saint-Claire Deville H. Sur la phenomenes de dissociation. *Arch. Sci. Phys. Natur.* 1859;6: 266–275.
 4. Sainte-Claire Deville H. Recherches sur la decomposition. *Arch. Sci. Phys. Natur.* 1860;9: 51–68.
 5. Sainte-Claire Deville H. De la dissociation ou decomposition spontanee des corps sous l'influence de la chaleur. *Compt. Rend.* 1867;45: 857–861.
 6. Sainte-Claire Deville H. *Lecons sur la dissociation professees devant la Societe Chimique de Paris en 1864 et 1865*. Paris; 1866. p. 255–278.
 7. Graham T. LVIII. On the law of the diffusion of gases. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1833;2(11): 351–358. <https://doi.org/10.1080/14786443308648056>
 8. Girard J. *Principles of environmental chemistry*. Boston: Iones & Batrlett Publishers; 2005. 677 p.
 9. Yergin D. *The Quest. Energy, security, and the remarking of the modern world*. N.Y., London, Toronto, Sydney: Penguin Books; 2002. 832 p.
 10. Liebig J. *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*. Braunschweig, F. Vieweg; 1840. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.42117>
 11. Strube W. *Der historische Weg der Chemie Band 2*. Leipzig, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie; 1976.
 12. Kesore K., Ringer N., Gebert S., Rice D. Iron catalyst stands the test of time. *Nitrogen+Syngas*. 2009;300.
 13. Delft van Y. V., Correia L. A., Overbeek J. P., ... Jansen D. *Hydrogen membrane reactor for industrial hydrogen*. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/265665851_Hydrogen_membrane_reactor_for_industrial_hydrogen_production_and_power_generation
 14. Chorkendorf I., Niemantsverdriet J. W. *Concept of modern catalysis and kinetics*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007. 457 p.
 15. Schmidt O., Gamphir A., Staffell I., Hawkes A., Nelson J., Few S. Future cost and performance of water electrolysis: An aspect elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(52), 30470–30492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>
 16. Shiva Kumar S., Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis - A review. *Material Science for Energy Technologies*. 2019;2(3): 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
 17. Шапошник В. А., Мазо А. А., Фрёлих П. Экологические аспекты глубокой очистки воды. *Успехи химии*. 1991;60(11): 2469–2483. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=wnrkwq>
 18. Stiles D. A., Wells P. H. The production of ultrapure hydrogen. *Platinum Metals Rev.* 1972; 16(4): 124–128. Режим доступа: <https://technology.matthey.com/documents/496120/626258/pmr-v16-i4-124-128.pdf/493ff7f4-d447-2b5b-52e2-800a3fa501bb?version=1.0&t=1656009920233>
 19. Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford New York, University Press; 1969. 300 p. / Eisenberg D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. 2005. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198570264.001.0001>
 20. Maggio G., Nicita A., Squadrito G. How the hydrogen production from RES could change energy and fuel markets: A Review of recent literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44: 11371–11384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.121>
 21. Shaposhnik V. A. Ab initio calculation of catalytical atomization reaction of water molecules on the surface of palladium membrane. *Proceedings of the International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes"*. Sochi; 2015. p. 265–266.
 22. Lehn J.-M. *Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives*. VCH: Weinheim, N.Y., Basel, Tokyo; 1995. 271 p.
 23. Szent-Györgyi A. *Oxidation, energy transfer and vitamin*. Режим доступа: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1937/szent-gyorgyi/lecture/>

Информация об авторе

Шапошник Владимир Алексеевич, д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-9555-4633>

Поступила в редакцию 16.06.2023; одобрена после рецензирования 15.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>**Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂**И. Г. Гревцева[✉], М. С. Смирнов, К. С. Чирков, А. Н. Латышев, О. В. ОвчинниковФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Исследование направлено на разработку приемов создания структур ядро/оболочка на основе коллоидных квантовых точек PbS (КТ PbS) и установление влияния диэлектрической оболочки SiO₂ на люминесцентные свойства КТ PbS. Объектами исследования служили КТ PbS, пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), со средним размером 3.0±0.5 нм и полученные на их основе КТ PbS/SiO₂, средний размер 6.0±0.5 нм. Показано, что при пассивации интерфейсов КТ PbS молекулами тиогликолевой кислоты наблюдаются два пика люминесценции при 1100 и при 1260 нм. Обнаружено, что повышение температуры коллоидной смеси до 60 °С способствует росту интенсивности длинноволнового пика. Анализ спектров возбуждения люминесценции обеих полос и стока сдвига показал, что полоса при 1100 нм связана с излучательной аннигиляцией экситона, а при 1260 нм – рекомбинацией на уровнях дефектов. Формирование КТ PbS/SiO₂ подавляет рекомбинационную люминесценцию, что указывает на локализацию центров свечения преимущественно на интерфейсах КТ. При этом экситонное свечение при 1100 нм увеличивается по интенсивности.

Ключевые слова: квантовые точки сульфида свинца, структуры ядро/оболочка, оболочка SiO₂, спектры люминесценции, спектры возбуждения

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-72-00098.

Благодарности: Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Для цитирования: Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Латышев А. Н., Овчинников О. В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

For citation: Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Chirkov K. S., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V. Synthesis and luminescent properties of PbS/SiO₂ core-shell quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

✉ Гревцева Ирина Геннадьевна, e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

© Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Латышев А. Н., Овчинников О. В., 2024



1. Введение

Научный и прикладной интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ) определяется широким кругом их потенциальных приложений, в основе которых лежат фотопроцессы, обеспечивающие размерно-зависимые абсорбционные и люминесцентные свойства [1–16]. В связи с этим управление люминесцентными свойствами коллоидных КТ в настоящее время является актуальной задачей современной нанофотоники. Известны работы, в которых показано, что управление люминесцентными свойствами КТ достигается как за счет квантово-размерного эффекта, так и за счет структурно-примесных дефектов в объеме и на интерфейсах КТ [16–25]. Существенный интерес в данном направлении представляют полупроводниковые коллоидные КТ PbS, так как они обладают люминесцентными свойствами в видимом и ближнем ИК диапазонах [12–16, 26–30], что обусловлено энергией запрещенной зоны объемного кристалла PbS, которая составляет 0.41 эВ [26]. Соответственно управление спектральным составом и квантовым выходом излучения для КТ PbS является актуальной задачей нанофотоники, поскольку обусловлено широким спектром их потенциального применения, в частности технологии оптоэлектронных устройств (детекторы, излучатели, нелинейные среды для управления интенсивностью и фазой излучения, сенсорные системы и др.), фотокаталитические системы, а также биомедицинские приложения (люминесцентные маркеры) и т. д. [1–16].

Методики коллоидного синтеза предполагают пассивацию поверхности КТ органическими лигандами, при этом химические свойства органического лиганда, его концентрация и механизм взаимодействия с поверхностью КТ определяют наличие/отсутствие поверхностных состояний в КТ [17–25]. Несмотря на то, что для КТ PbS предложено большое количество методик коллоидного синтеза, обеспечивающих формирование высокодисперсных КТ, проблема управления люминесцентными свойствами остается до сих пор [24–30]. Имеющиеся литературные данные, касаемые размерной зависимости спектрально-люминесцентных свойств, величины стока сдвига, механизма свечения для КТ PbS противоречивы и неоднозначны [24, 25, 29–34]. Зачастую с изменением энергетической структуры экситонных состояний за счёт вариации размера КТ PbS или их поверхностного окружения в

спектрах люминесценции формируются новые полосы свечения, обусловленные оптическими переходами на ловушечных состояниях носителей заряда [14, 16, 24, 25]. Согласно данным атомистических расчетов энергетической структуры КТ с использованием функционала матрицы плотности (DFT) [24, 35] излучающие ловушечные состояния формируются на стадии синтеза коллоидных КТ PbS и обусловлены наличием восстановленных или «недозаряженных» атомов Pb на поверхности КТ. При этом удаление излучающих ловушечных состояний в КТ PbS достигают за счет замены лиганда, изменения pH или полярности среды, что также приводит и к потере интенсивности свечения экситонной люминесценции [24]. Для большинства составов коллоидных КТ управление оптическими переходами с участием ловушечных состояний в КТ достигается за счет формирования оболочки на поверхности КТ из широкозонных полупроводников (структуры ядро/оболочка) [17, 36–38]. Формирование структур ядро/оболочка на основе КТ PbS, в частности КТ PbS/SiO₂, мало изучено [27, 39–41]. Тогда как формирование оболочек SiO₂ на интерфейсах КТ способствует не только «залечиванию» структурно-примесных дефектов КТ, участвующих в формировании люминесцентных свойств, но и обеспечивает управление монодисперсностью КТ в ансамбле, повышение коллоидной стабильности КТ, снижение цитотоксичности [17, 27, 36–41]. Таким образом, управление люминесцентными свойствами КТ PbS, в том числе за счет формирования структур ядро/оболочка на их основе, является актуальной задачей, решение которой впоследствии откроет перспективу создания на их основе материалов и устройств для современных приложений нанофотоники.

Целью данной работы является формирование оболочки SiO₂ на интерфейсах КТ PbS и установление ее влияния на люминесцентные свойства КТ PbS.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики синтеза коллоидных КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

Образцы коллоидных КТ PbS получены в рамках водного синтеза с использованием в качестве органического пассиватора интерфейса КТ молекул тиогликолевой кислоты (TGA). За основу взята методика синтеза коллоидных КТ, ранее реализованная для КТ сульфида серебра и кадмия [14–21]. Данная методика синтеза за-

ключалась в смешивании водных растворов TGA и Pb(NO₃)₂ в молярном соотношении 2:1 соответственно, с последующим доведением уровня pH до 10. Далее в реакционную смесь вносили водный раствор Na₂S в молярном соотношении к Pb(NO₃)₂ как 0.2:1 соответственно. На данном этапе синтеза осуществляли отбор пробы – образец КТ PbS#1. Далее коллоидную смесь выдерживали при температуре 60 °С в течение 1 часа – образец КТ PbS#2; в течение 2 часов – образец КТ PbS#3.

Формирование структур КТ ядро/оболочка PbS/SiO₂ также было выполнено в рамках водной методики синтеза, которая основана на использовании кремнеземного лиганда (3-меркаптопропил)триметоксисилана (МРТМС) в роли связующего агента и метасиликата натрия (Na₂SiO₃) в качестве прекурсора основного слоя SiO₂ [17,36,38]. Концентрация вносимого раствора МРТМС рассчитывалась, исходя из концентрации и средних размеров КТ PbS в ансамбле, и для всех образцов КТ PbS составила ~ 0.2 мМ. Далее в коллоидную смесь вносили водный раствор Na₂SiO₃ (0.5 мМ) и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов (далее КТ PbS/SiO₂#1, КТ PbS/SiO₂#2, КТ PbS/SiO₂#3).

Для избежания окисления КТ PbS на этапе синтеза осуществляли продувку азотом. Последующее хранение полученных образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ осуществляли при температуре 5 °С.

2.2. Методики экспериментальных исследований

Размер КТ PbS и структур ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂ на их основе устанавливали методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (Carl-Zeiss, Германия) с цифровым анализом ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции.

Спектры фотолюминесценции образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ в ближней ИК области регистрировали с помощью фотоприемника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем и дифракционного монохроматора с решёткой 600 мм⁻¹. В качестве источника возбуждения спектров люминесценции использовали полупроводниковый лазерный диод NDB7675 (Nichia, Japan) с длиной волны 462 нм и оптической мощностью 500 мВт. Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Для записи спектров возбуждения люминесценции образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ использовался второй дифракционный монохроматор с решёткой 1200 мм⁻¹ и лампа накаливания мощностью 400 Вт, что обеспечивало область возбуждения от 500 до 1300 нм. При этом контроль интенсивности возбуждающего излучения в области образца осуществляли измерителем оптической мощности Thorlabs PM100A с Thermal Power Sensor Head S401C, чувствительной в области 0.19-20 мкм. Мощность возбуждающего излучения оказалась в пределах 100-400 мВт.

Квантовый выход люминесценции для КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ определяли относительным методом с использованием выражения:

$$QY = QY_r \frac{I D_r n^2}{I_r D n_r^2}, \quad (1)$$

где QY_r – квантовый выход люминесценции эталона, I и I_r – интегральная интенсивность в полосе люминесценции образца КТ и эталона, D и D_r – оптическая плотность на длине волны возбуждения для образца КТ и эталона (в экспериментах D и $D_r \sim 0.1$), n и n_r – коэффициент преломления раствора исследуемого образца КТ и эталона соответственно. В качестве растворителя КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ выступала дистиллированная вода ($n = 1.33$ на длине волны 650 нм при температуре 293 К [42]). В качестве эталона для квантового выхода люминесценции КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ в ближней ИК области использован раствор DMSO красителя индоцианина зелёного (ICG) с $QY_k = 12\%$ в области 800 нм [43] ($n_r = 1.47$ на длине волны 650 нм при температуре 293 К согласно данным работы [44]).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные данные полученных образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

ПЭМ изображения всех синтезированных образцов КТ PbS показали, что используемый подход к синтезу обеспечивает формирование отдельных КТ с близкими средними размерами в диапазоне 3.0±0.5 нм и дисперсией в пределах 25 % (рис. 1). Данные рентгеновской дифракции всех полученных образцов коллоидных КТ PbS показали уширенные рефлексы, что обусловлено проявлением квантового размерного эффекта (рис. 1). Наблюдающиеся пики соотношены с дифракцией от атомных плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) и (420), что указывает на формирование нанокристаллов PbS в кубической кристаллической решётке ($Fm\bar{3}m$) [45].

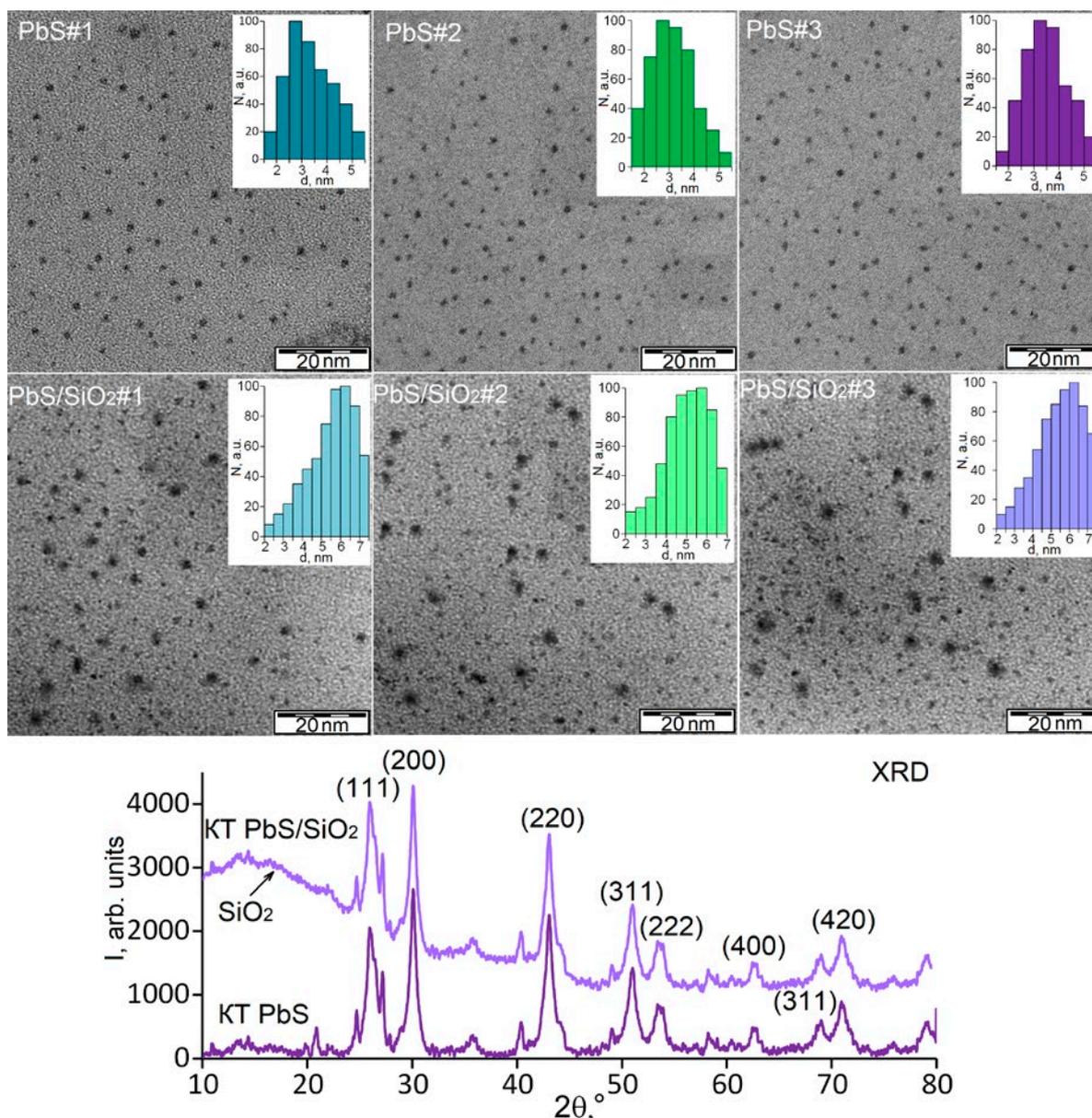


Рис. 1. ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ PbS и КТ PbS/SiO₂. Дифрактограммы КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

Формирование КТ PbS/SiO₂ приводит к увеличению среднего размера КТ PbS до 5.5–6.0 нм (рис. 1), что вероятно обусловлено присутствием слоя SiO₂ толщиной порядка 1.3–1.5 нм на поверхности КТ. В некоторых случаях наблюдается образование агломератов КТ PbS/SiO₂ (рис. 1).

Также при образовании КТ PbS/SiO₂ в дифрактограмме появляется дополнительная диффузная полоса в диапазоне углов 2θ от 15 до 40°. Такие изменения в дифракции интерпретируются как вклад аморфной фазы SiO₂ [46] и наблюдались при формировании оболочки SiO₂ на поверхности КТ других составов [47,48].

3.2. Спектрально-люминесцентные свойства КТ PbS

Спектры оптического поглощения всех образцов КТ PbS не имеют экситонной структуры, при этом заметное поглощение начинается в области длин волн менее 1000 нм (1.24 эВ). Таким образом, край поглощения для КТ PbS оказывается смещён в сторону меньших длин волн относительно края поглощения массивного PbS, расположенного в области ~ 3025 нм (0.41 эВ) [26], что является проявлением квантового ограничения. Характерный для исследуемых образцов бесструктурный край поглощения может быть

обусловлен высокой концентрацией дефектов [49,50], а также заметной дисперсией КТ PbS по размерам [51].

Люминесцентные свойства всех полученных образцов КТ PbS оказались принципиально различны (рис. 2).

Для исходного образца КТ PbS#1 в спектре люминесценции присутствует одна полоса с максимумом около 1100 нм (рис. 2, кривая 1), при этом полоса люминесценции не элементарна, в длинноволновой части спектра присутствует особенность в области 1200–1280 нм. Выдерживание образцов коллоидных КТ PbS при температуре 60 °С (КТ PbS#2) в течение 1 часа приводит к появлению в спектре люминесценции второй полосы в области 1260 нм (рис. 2, кривая 2). Последующее выдерживание образцов КТ PbS при температуре 60 °С в течение 2 часов (КТ PbS#3) приводит к практически полному исчезновению полосы люминесценции в области 1100 нм и присутствию в спектре люминесценции одной полосы при 1280 нм (рис. 2, кривая 3). Полуширина полосы люминесценции КТ PbS для всех исследуемых образцов составляет порядка 0.20–0.25 эВ. Поскольку спектры оптического поглощения для всех образцов КТ PbS не имеют экситонной структуры для установления механизмов свечения были рассмотрены спектры возбуждения люминесценции (рис. 2). В отличие от спектров поглощения, которые определяются поглощением каждого нанокристалла в образце, в формировании спектров возбуждения участвуют только те КТ, которые излучают на длине волны регистрации свечения. Это позволяет, изменяя длину волны регистрации свечения, в спектрах возбуждения люминесценции добиться селективности по длинам волн [15, 16].

В спектрах возбуждения люминесценции всех образцов КТ PbS в коротковолновой полосе (1100 нм) наблюдается особенность с пиком при 980 нм (рис. 2, кривые 1', 2', 3'). Положение и форма данного пика позволяет связать его с вероятным экситонным переходом в оптическом поглощении. В таком случае, стоксов сдвиг пика люминесценции при 1100 нм относительно пика экситонного поглощения составляет величину 0.13 эВ. Напротив, в спектре возбуждения длинноволновой полосы люминесценции в области 1260 нм экситонная структура не обнаруживается (рис. 2, кривые 1'', 2'', 3''). При этом край полосы возбуждения оказывается расположен в области 980 нм, а величина стоксова сдвиг

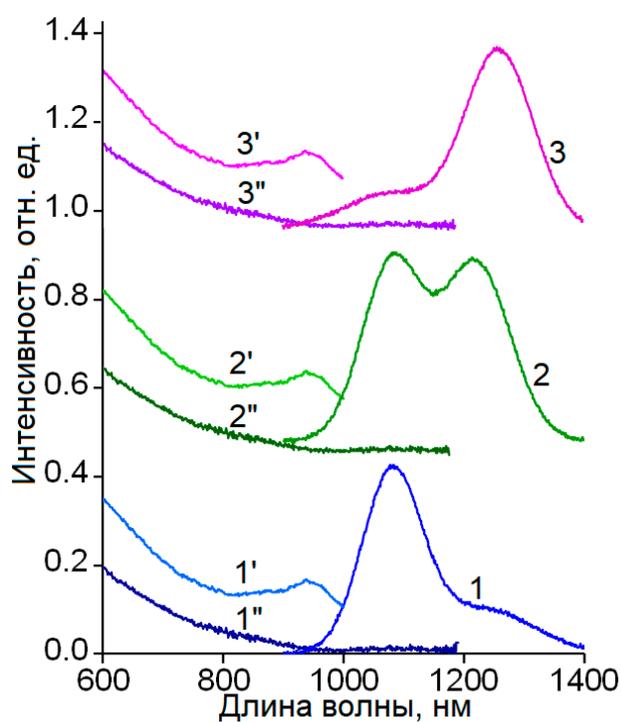


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ PbS#1 (1), КТ PbS#2 (2), КТ PbS#3 (3). Спектры возбуждения люминесценции в области 1100 нм (КТ PbS#1 (1'), КТ PbS#2 (2'), КТ PbS#3 (3')) и 1260 нм (КТ PbS#1 (1''), КТ PbS#2 (2''), КТ PbS#3 (3''))

га возрастает до 0.30 эВ. Полученные данные находятся в согласии с данными, полученными авторским коллективом ранее [15, 16]. В работе [16] на основании экспериментальных данных температурной зависимости люминесцентных свойств и спектров возбуждения люминесценции КТ PbS предложена схема, определяющая ИК люминесценцию. Согласно данной схеме, полоса люминесценции при 1100 нм обусловлена излучательной аннигиляцией экситона, а длинноволновая при 1260 нм – рекомбинацией свободных носителей заряда на структурно-примесных дефектах.

Таким образом, в рамках единого подхода к синтезу КТ PbS были получены образцы КТ близкого размера, но с различными люминесцентными свойствами. Согласно полученным экспериментальным данным для КТ PbS#1 свечение преимущественно обусловлено экситонной люминесценцией, для КТ PbS#2 характерно присутствие в спектре полос как экситонной, так и дефектной люминесценции одновременно, а для КТ PbS#3 свечение преимущественно обусловлено дефектной люминесценцией.

3.3. Спектрально-люминесцентные свойства КТ PbS/SiO₂

Основные проявления формирования КТ PbS ядро/оболочка зафиксированы в люминесцентных свойствах (рис. 3).

Формирование КТ PbS/SiO₂#1 приводит к коротковолновому сдвигу экситонной полосы люминесценции от 1100 к 1080 нм, при этом полуширина полосы люминесценции уменьшается от 0.20 до 0.12 эВ, а квантовый выход свечения увеличивается от 2.5 до 4.5 % (рис. 3а, кривые 1, 2). Для образца КТ PbS#2 формирование оболочки SiO₂ приводит к исчезновению длинноволновой полосы люминесценции в области 1260 нм, обусловленной дефектной люминесценцией. При этом полоса люминесценции в области 1100 нм смещается к 1030 нм (рис. 3б, кривые 1, 2), ее полуширина уменьшается от 0.25 до 0.13 эВ, а квантовый выход возрастает от 1 до 3 %. В случае КТ PbS#3 формирование оболочки приводит к появлению интенсивной полосы свечения в области 1080 нм, при этом полоса при 1260 нм претерпевает коротковолновый сдвиг к 1210 нм (рис. 3в, кривые 1, 2). Оценочно полуширина обоих пиков люминесценции заключена в пределах 0.1–0.2 эВ. В спектре возбуждения люминесценции в пике при 1210 нм экситонная структура не обнаруживается, при этом край полосы возбуждения расположен в области 950 нм, а величина стоксова сдвига составляет 0.3 эВ (рис. 3в, кри-

вые 2, 3), что аналогично данным для исходных образцов КТ PbS#3 и указывает на дефектный характер свечения в области 1210 нм. Коротковолновый сдвиг максимума дефектной люминесценции, вероятно, может быть обусловлен влиянием оболочки SiO₂ на энергетические состояния структурно-примесных дефектов КТ PbS #3. Квантовый выход КТ PbS#3 при формировании оболочки SiO₂ не изменяется и составляет 1.5 %.

Для всех образцов КТ PbS/SiO₂ в спектрах возбуждения коротковолновой полосы люминесценции (1030–1100 нм), обусловленной экситонным свечением, наблюдается смещение максимума основного экситонного перехода к 900 нм относительно максимума в области 980 нм для КТ PbS (рис. 3а, б, в, кривые 4, 5). При этом стоксов сдвиг увеличивается для КТ PbS#1 от 0.13 до 0.22 эВ, для КТ PbS#2 от 0.13 до 0.17 эВ, для КТ PbS#3 от 0.13 до 0.22 эВ. Наблюдаемые закономерности, вероятно, могут являться результатом изменения распределения по размерам КТ PbS в ансамбле при формировании оболочки SiO₂ [15]. Оценки среднего размера КТ PbS в рамках модели гиперболических зон [52] показали, что сдвиг пика основного экситонного перехода в спектрах возбуждения от 980 до 900 нм (0.1 эВ) обусловлен уменьшением диаметра КТ PbS в пределах 0.4 нм. Сопоставить полученные теоретические оценки изменения размеров КТ при формировании структур ядро/оболочка с экспе-

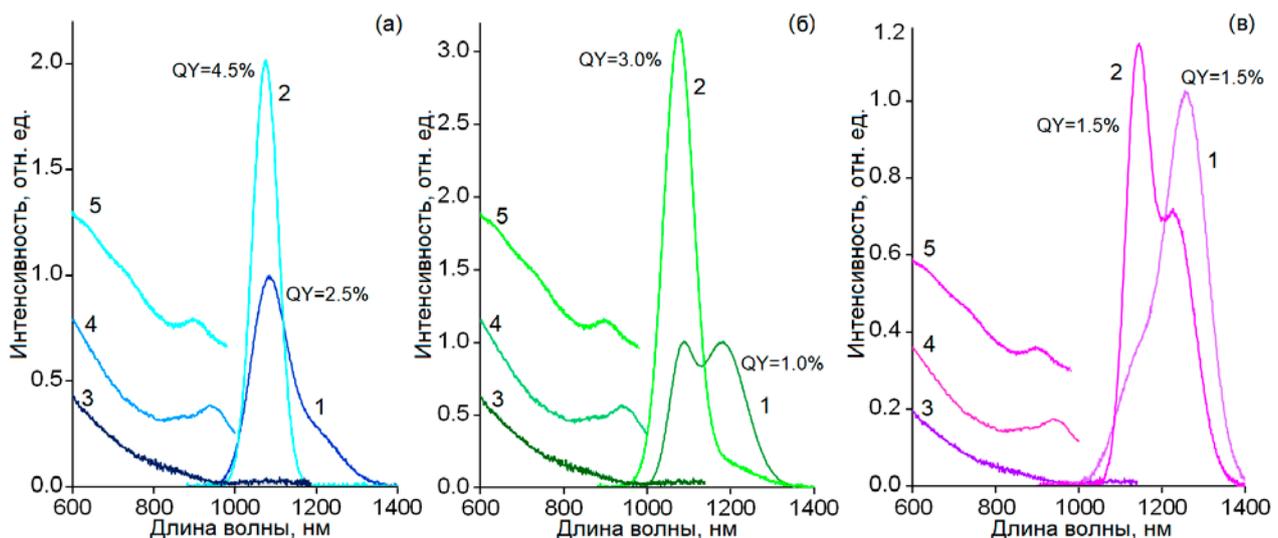


Рис. 3. Спектры люминесценции КТ PbS#1 (1) и КТ PbS/SiO₂#1 (2) – а; КТ PbS#2 (1) и КТ PbS/SiO₂#2 (2) – б; КТ PbS#3 (1) и КТ PbS/SiO₂#3 (2) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1260 нм КТ PbS/SiO₂#1 (3) – а; КТ PbS/SiO₂#2 (3) – б; КТ PbS/SiO₂#3 (3) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1100 нм КТ PbS#1 (4) – а; КТ PbS#2 (4) – б; КТ PbS#3 (4) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1080 нм КТ PbS/SiO₂#1 (5) – а; КТ PbS/SiO₂#2 (5) – б; КТ PbS/SiO₂#3 (5) – в

риментальными данными ПЭМ не представляется возможным, поскольку ПЭМ изображение КТ PbS/SiO₂ осложнено присутствием контрастной фазы, связанной с формированием слоя SiO₂ на поверхности КТ. Увеличение величины стока сдвига в результате формирования структуры ядро/оболочка также, по-видимому, может указывать на увеличение энергии кулоновского и обменного взаимодействия между электроном и дыркой в экситоне из-за усиления квантового ограничения носителей заряда [15].

Таким образом, полное исчезновение длинноволновой полосы люминесценции при 1260 нм для КТ PbS/SiO₂#1, КТ PbS/SiO₂#2 и частичное КТ PbS/SiO₂#3 указывает на подавление рекомбинационной люминесценции в КТ PbS в результате формирования оболочки SiO₂, что указывает на интерфейсную природу центров свечения.

4. Выводы

В работе представлены закономерности управления ИК люминесценцией коллоидных КТ PbS. Показано, что используемая в работе методика коллоидного синтеза КТ PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, позволяет получать КТ PbS средним размером 3.0±0.5 нм преимущественно с люминесценцией в области 1100 нм. Выдерживание коллоидных растворов КТ PbS при температуре 60 °С не оказывает заметного влияния на средний размер КТ в ансамбле, однако приводит к появлению длинноволновой полосы люминесценции при 1260 нм. Анализ спектров возбуждения люминесценции обеих полос и стока сдвига показал, что полоса при 1100 нм связана с излучательной аннигиляцией экситона, а при 1260 нм – рекомбинацией на уровнях дефектов. Таким образом, под действием температуры происходит формирование центров излучательной рекомбинации на интерфейсах КТ PbS.

Формирование оболочки SiO₂ на интерфейсах КТ PbS с экситонной люминесценцией при 1100 нм приводит к коротковолновому сдвигу полосы люминесценции на 20 нм и двукратному увеличению квантового выхода люминесценции. Коротковолновый сдвиг люминесценции, предположительно, связан с уменьшением среднего размера КТ PbS в ансамбле при формировании структур ядро/оболочка. В случае КТ PbS для которых характерно наличие дефектной люминесценции при 1260 нм формирование оболочки SiO₂ обеспечивает частичное или полное туше-

ние дефектной люминесценции с одновременным увеличением квантового выхода экситонной люминесценции в области 1030–1100 нм. Таким образом, формирование КТ PbS/SiO₂ обеспечивает подавление рекомбинационной люминесценции в КТ PbS, что в свою очередь указывает на интерфейсную природу центров свечения.

Заявленный вклад авторов

Гревцева И. Г. – постановка задачи, развитие методологии, проведение исследований, написание и редактирование текста. Смирнов М. С. – концепция исследования, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста. Чирков К. С. – проведение исследования, написание обзора. Латышев А. Н. – обсуждение научных результатов, формулировка итоговых выводов. Овчинников О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

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. Hafiz S. B., Scimeca M., Sahu A., Ko D.-K. Colloidal quantum dots for thermal infrared sensing and imaging. *Nano Convergence*. 2019;6(7). <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0178-1>
2. Sergeev A. A., Pavlov D. V., Kuchmizhak A. A., ... Rogach A. L. Tailoring spontaneous infrared emission of HgTe quantum dots with laser-printed plasmonic arrays. *Light: Science and Applications*. 2020;9(16). <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0247-6>
3. Reineck P., Gibson B. C. Near-infrared fluorescent nanomaterials for bioimaging and sensing. *Advanced Optical Materials*. 2017;5: 1600446. <https://doi.org/10.1002/adom.201600446>
4. Gu Yi.-P., Cui R., Zhang Z.-L., Xie Z.-X., Pang D.-W. Ultrasmall near-infrared Ag₂Se quantum dots with tunable fluorescence for in vivo imaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(1): 79–82. <https://doi.org/10.1021/ja2089553>
5. Xu S., Cui J., Wang L. Recent developments of low-toxicity NIR II quantum dots for sensing and bioimaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016;80: 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.017>
6. Zaini M. S., Liew J. Y. Ch., Ahmad S. A. A., Mohamad A. R., Kamarudin M. A. Quantum confinement effect and photoenhancement of photoluminescence of PbS and PbS/MnS quantum dots. *Applied Sciences*.

2020;10(18): 6282. <https://doi.org/10.3390/app10186282>

7. Tan L., Wan A., Zhao T., Huang R., Li H. Aqueous synthesis of multidentate-polymer-capping Ag₂Se quantum dots with bright photoluminescence tunable in a second near-infrared biological window. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014;6(9): 6217–6222. <https://doi.org/10.1021/am5015088>

8. Keuleyan S., Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow Mid-IR emission and detection. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(41): 16422–16424. <https://doi.org/10.1021/ja2079509>

9. Yu Y., Zhang K., Sun S. One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots. *Applied Surface Science*. 2012;258(18): 7181–7187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.031>

10. Qian H., Dong C., Peng J., Qiu X., Xu Y., Ren J. High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe/CdS quantum dots prepared by adjusting size and composition. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(45): 16852–16857. <https://doi.org/10.1021/jp074961c>

11. Capoen B., Martucci A., Turrell S., Bouazaoui M. Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots. *Journal of Molecular Structure*. 2003;651-653: 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00667-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00667-1)

12. Yin Q., Zhang W., Zhou Y., Wang R., Zhao Z., Liu C. High efficiency luminescence from PbS quantum dots embedded glasses for near-infrared light emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2022;250: 119065. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119065>

13. Srivastava R. R., Mishra H., Singh V. K., Vikram K., Srivastava R. K., Srivastava S. K., Srivastava A. pH dependent luminescence switching of tin disulfide quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;213: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.024>

14. Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Chirkov K. S., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. Size dependence of nonlinear optical properties of PbS QDs, passivated with thioglycolic acid. *Optik*. 2023;272: 170276. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170276>

15. Grevtseva I., Chevychelova T., Ovchinnikov O., ... Chirkov K. Size effect features and mechanism of luminescence of colloidal PbS quantum dots, passivated with thioglycolic acid. *Optical and Quantum Electronics*. 2023;55(5): 433. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04658-3>

16. Гревцева И. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Чирков К. С. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2), 182–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

17. Гревцева И. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., ... Возгорькова Е. А. Фотостабильность люминесценции квантовых точек Ag₂S и структур ядро/оболочка Ag₂S/SiO₂. *Оптика и спектроскопия*. 2022;130(12): 1910–1921. <https://doi.org/10.21883/os.2022.12.54100.4106-22>

18. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Гревцева И. Г., Звягин А. И., Перепелица А. С., Ганеев Р. А. Фотоиндуцированная деградация оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag₂S и CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5): 648–653. <https://doi.org/10.21883/os.2018.05.45946.312-17>

19. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., ... Matsukovich A. S. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Optical and Quantum Electronics*. 2020;52(4): 198. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>

20. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Kondratenko T. S. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;207: 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>

21. Kondratenko T., Ovchinnikov O., Grevtseva I., ... Tatianina E. Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag₂S quantum dots interfaces. *Materials*. 2020;13(4): 909. <https://doi.org/10.3390/ma13040909>

22. Kloepfer J. A., Bradforth S. E., Nadeau J. L. Photophysical properties of biologically compatible CdSe quantum dot structures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(20): 9996–10003. <https://doi.org/10.1021/jp044581g>

23. Krivenkov V. A., Samokhvalov P. S., Linkov P. A., ... Nabiev I. Surface ligands affect photoinduced modulation of the quantum dots optical performance. *SPIE Proceedings*. 2014;9126: 91263. <https://doi.org/10.1117/12.2057828>

24. Hwang G. W., Kim D., Cordero J. M., ... Bawendi M. G. Identifying and eliminating emissive sub-bandgap states in thin films of PbS nanocrystals. *Advanced Materials*. 2015;27: 4481–4486. <https://doi.org/10.1002/adma.201501156>

25. Nelson C. A., Zhu X.-Y. Reversible surface electronic traps in PbS quantum dot solids induced by an order disorder phase transition in capping molecules. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(18): 7592–7595. <https://doi.org/10.1021/ja3004649>

26. Scanlon W. W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1959;8: 423–428. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)

27. Wang D., Qian J., Cai F., He S., Han S., Mu Y. ‘Green’-synthesized near-infrared PbS quantum dots with silica-PEG dual-layer coating: ultrastable and

- biocompatible optical probes for in vivo animal imaging. *Nanotechnology*. 2012;23: 245701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245701>
28. Zhang J., Jiang X. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave photoinduced absorption. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112:32: 9557–9560. <https://doi.org/10.1021/jp8047295>
29. Ushakova E. V., Litvin A. P., Parfenov P. S., ... Baranov A. V. Anomalous size-dependent decay of low-energy luminescence from PbS quantum dots in colloidal solution. *ACS Nano*. 2012;6(10): 8913–8921. <https://doi.org/10.1021/nn3029106>
30. Voznyy O., Levina L., Fan F., ... Sargent E. H. Origins of Stokes shift in PbS nanocrystals. *Nano Letters*. 2017;17(12): 7191–7195. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01843>
31. Lewis J. E., Jiang X. J. Unconventional gap state of trapped exciton in lead sulfide quantum dots. *Nanotechnology*. 2010;21: 455402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/45/455402>
32. Gaponenko M. S., Tolstik N. A., Lutich A. A., Onushchenko A. A., Yumashev K. V. Temperature-dependent photoluminescence Stokes shift in PbS quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2013;53: 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.018>
33. Nakashima S., Hoshino A., Cai J., Mukai K. Thiol-stabilized PbS quantum dots with stable luminescence in the infrared spectral range. *Journal of Crystal Growth*. 2013;378: 542–545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.024>
34. Moreels I., Lambert K., Smeets D., ... Hens Z. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*. 2009;3(10): 3023–3030. <https://doi.org/10.1021/nn900863a>
35. Giansante C., Infante I. Surface traps in colloidal quantum dots: A combined experimental and theoretical perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(20): 5209–5215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02193>
36. Ovchinnikov O. V., Perepelitsa A. S., Smirnov M. S., Aslanov S. V. Control the shallow trap states concentration during the formation of luminescent Ag₂S and Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2022;243: 118616. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
37. Vasudevan D., Gaddam R. R., Trinchì A., Cole I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;636(5): 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.102>
38. Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., ... Khokhlov V. Y. Structural and optical properties of Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117805. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117805>
39. Mukai K., Okumura I., Nishizaki Y., Yamashita S., Niwa K. Silica coating of PbS quantum dots and their position control using a nanohole on Si substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018;57: 04FH01. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FH01>
40. Capoen B., Martucci A., Turrell S., Bouazaoui M. Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots. *Journal of Molecular Structure*. 2023;651–653: 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00667-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00667-1)
41. Dhlamini M. S., Terblans J. J., Ntwaeaborwa O. M., Joubert H. D., Swart H. C. Preparations and luminescent properties of PbS nanoparticle phosphors incorporated in a SiO₂ matrix. *Physica Status Solidi C*. 2008;5(2): 598–601. <https://doi.org/10.1002/pssc.200776808>
42. Kedenburg S., Vieweg M., Gissibl T., Giessen H. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1588–1611. <https://doi.org/10.1364/ome.2.001588>
43. van Leeuwen F. W. B., Cornelissen B., Caobelli F., ... de Jong M. Generation of fluorescently labeled tracers – which features influence the translational potential? *EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry*. 2017;2(15). <https://doi.org/10.1186/s41181-017-0034-8>
44. Kozma I. Z., Krok P., Riedle E. Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America B*. 2005;22(7): 1479–1485. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.001479>
45. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Пушкин В. Г., Ремпель А. А. Микроструктура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Неорганические материалы*. 2012;48(1): 26–33. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17312807>
46. Music S., Filipovic-Vincekovic N., Sekovanic L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(1): 89–94. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>
47. Zhong Q., Cao M., Hu H., ... Zhang Q., One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles. *ACS Nano*. 2018;12(8): 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b04209>
48. Li B., Fan H., Zhao Q., Wang C. Synthesis, characterization and cytotoxicity of novel multifunctional Fe₃O₄@SiO₂@GdVO₄:Dy³⁺ core-shell nanocomposite as a drug carrier. *Materials*. 2016;9(3): 149. <https://doi.org/10.3390/ma9030149>
49. Gilmore R. H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., ... Tisdale W. A. Epitaxial dimers and auger-assisted detrapping in PbS quantum dot solids. *Matter*.

2019;1(1): 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>

50. Садовников С. И., Ремпель А. А. Нестехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. Стехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. *Доклады Академии наук. Физическая химия*. 2009;428(1): 48–52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12901819>

51. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Korolev N. V., Golovinski P. A., Vitukhnovsky A. G. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin. *Journal of Luminescence*. 2016;179: 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.016>

52. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *The Journal of Chemical Physics*. 1987;87: 7315–7322. <https://doi.org/10.1063/1.453325>

Информация об авторах

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

grevtseva_ig@inbox.ru

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

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>

smirnov_m_s@mail.ru

Чирков Кирилл Сергеевич, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0387-0733>

kirill200598@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич, д. ф.-м. н., профессор-консультант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>

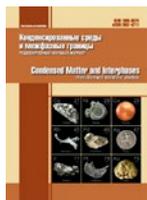
latyshev@phys.vsu.ru

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 22.03.2023; одобрена после рецензирования 23.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.651

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>**Выделение парциальных сопряженных процессов анодного окисления ОН-иона на золоте сочетанием метода графо-кинетического анализа и данных линейной вольтамперометрии**И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская[✉], О. А. КозадеровФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Наличие нескольких взаимосвязанных электрохимических процессов, протекающих на поверхности электрода, строго говоря, не позволяет использовать принцип независимого протекания реакций. Зачастую парциальные реакции сложного многостадийного электрохимического процесса сопряжены как через общие интермедиаты, так и за счет конкурирующей адсорбции электроактивных частиц. Наличие сопряжения приводит либо к изменению потенциала, при котором становится возможен соответствующий электрохимический процесс, либо к изменению скорости парциальных процессов. Последнее носит название кинетического сопряжения. Это не позволяет рассчитать скорость каждой парциальной реакции просто как разность между плотностью тока целевого и фоновых процессов. Для установления кинетических закономерностей подобных процессов может быть использован метод кинетических диаграмм. В настоящей работе показано, что данный метод применим не только при анализе сопряженных электрохимических процессов разного типа, но может быть использован и в ходе получения парциальных токов стадий отдельной сложной электродной реакции, протекающей в фоновом растворе. В качестве примера рассмотрены варианты кинетического моделирования суммарной вольтамперограммы анодного процесса на Au-электроде в водной щелочной среде в режиме линейного изменения потенциала.

Рассчитаны стационарные степени заполнения поверхности золота различными поверхностно-активными формами кислорода в зависимости от потенциала электрода. Установлено, что изменение концентрации ОН⁻-ионов сказывается в основном на области потенциалов их адсорбции. Проведен детальный анализ стационарных парциальных анодных процессов в системе Au|ОН⁻, H₂O, расчетным путем определена форма общей стационарной вольтамперограммы. Последняя качественно согласуется с экспериментальной поляризационной зависимостью.

Показано, что вид расчетных поляризационных зависимостей определяется степенью обратимости отдельных стадий и скоростью их протекания. Подобный анализ необходим не только для детализации схемы самой фоновой анодной реакции на золоте в щелочном растворе, но и в плане последующего кинетического описания процесса электроокисления органических веществ на золотом электроде.

Ключевые слова: электродные процессы, сопряжение, графо-кинетический анализ, адсорбция, вольтамперометрия

Источник финансирования: Работа выполнена 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.

Для цитирования: Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Козадеров О. А. Выделение парциальных сопряженных процессов анодного окисления ОН-иона на золоте сочетанием метода графо-кинетического анализа и данных линейной вольтамперометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 55–67. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>

For citation: Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A. Isolation of partial coupled processes of anodic oxidation of OH⁻ ion on gold using a combination of a graph-kinetic analysis method and linear voltammetry data. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 55–67. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>

✉ Бобринская Елена Валерьевна, e-mail: elena173.68@mail.ru

© Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Козадеров О. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Если на поверхности электрода одновременно протекает несколько многостадийных реакций, причем в одной и той же области потенциалов и с сопоставимыми скоростями, то парциальные реакции, вообще говоря, не являются независимыми. Обычно они взаимосвязаны (сопряжены) не только через общие интермедиаты, но и за счет конкуренции разных электроактивных частиц за адсорбционные центры.

Наличие сопряжения обеспечивает возможность переноса свободной энергии электродной системы между парциальными реакциями, благодаря чему некоторые из них приобретают способность протекать при потенциалах более отрицательных, чем соответствующие равновесные – эффект т. н. термодинамического сопряжения [1]. Чаще, однако, меняется только скорость каждого из парциальных процессов, соответственно говорят о кинетическом сопряжении [2, 3].

Проблема сопряженных реакций прежде всего связана с задачей нахождения реальных парциальных скоростей, а значит, с установлением кинетики. Действительно, в простейшем случае на электроде протекает лишь два взаимосвязанных процесса – целевой (1) и фоновый (2), причем оба в недиффузионном режиме. Если i_1 и i_2 – истинные парциальные скорости каждого, т. е. полученные с учетом эффектов сопряжения, то $i = i_1 + i_2$. Здесь i – ток, измеряемый во внешней цепи поляризации; характер его изменения во времени для последующего рассмотрения не принципиален.

Зачастую в качестве i_2 используют $i_2^{\text{фон}}$ – ток, определяемый в той же области потенциалов, но в фоновом, а не в рабочем электролите, содержащем электрохимически активный реагент. Однако из-за эффектов сопряжения $i_2 \neq i_2^{\text{фон}}$, а потому значения i , чаще всего, определяются с заметной погрешностью.

Типичным примером могут служить процессы анодного окисления органических веществ на металлических электродах, также способных анодно окисляться в ходе поляризации. Зачастую области потенциалов адсорбции и электрохимической активности органических веществ и металлической подложки перекрываются, что предопределяет потенциальную возможность взаимовлияния парциальных электродных процессов [4–7]. В данной ситуации весьма полезным является метод графо-кинетического анализа [8–11], в рамках которого многостадийный химический процесс представляется в виде со-

вокупности взаимосвязанных циклов (графов). Из-за отсутствия сколь-либо значимых внутренних ограничений метод приложим и к электрохимическим реакциям, совместно протекающим на электроде.

Особую роль такой анализ играет при изучении многостадийных электрохимических процессов с участием металлов и сплавов в присутствии поверхностно-активных органических добавок различной природы. Знание закономерностей взаимовлияния парциальных электродных процессов в таких системах позволяет не только теоретически описать сложные процессы с участием компонентов раствора электролита, но и обоснованно сформулировать технологические принципы получения продуктов электрохимического превращения (включая анодное окисление органических добавок и катодное осаждение металлов и сплавов) с заданными свойствами и составом.

Последовательно рассматривая альтернативные кинетические ситуации, различающиеся природой интермедиатов, допущением о природе лимитирующей стадии, либо учитывающие наличие нескольких стадий с сопоставимыми скоростями протекания, расчетным путем можно получить истинные парциальные токи, а их суммированием – общую i, E -зависимость. Последняя, собственно, и сопоставляется с опытной вольтамперограммой (ВАГ), позволяя не только оценить комплекс равновесных и кинетических характеристик отдельных стадий, но и сделать заключение о предположительной схеме реакции. Следует иметь в виду, что техника графо-кинетического анализа, причем в полном объеме, вполне может быть использована и при интерпретации результатов изучения отдельных электродных реакций.

Такие реакции, как правило, являются сложными и включают стадии адсорбции, переноса заряда, гетерогенных химических превращений интермедиатов и т. д. В соответствии с предполагаемой кинетической схемой общего электродного процесса его элементарные стадии последовательно сменяют друг друга по мере изменения потенциала.

С другой стороны, индивидуальную многостадийную электродную брутто-реакцию можно трактовать только формально, как совокупность «параллельно» текущих элементарных процессов, каждый из которых отвечает отдельной стадии, но реализуется теперь во всей области потенциалов. Тот факт, что в определенном интер-

вале значений потенциала (E) скорости элементарных процессов, условно рассматриваемых в качестве парциальных, практически нулевые, при таком подходе не принципиален. Гораздо важнее, что появляется возможность выявить парциальные токи отдельных стадий, суммировать их, а результат сопоставить с экспериментом, что обычно и лежит в основе уточнения общей реакционной схемы и выявления кинетических особенностей сложной реакции.

Отметим, наконец, что графо-кинетический анализ изначально предполагает стационарное течение сложной реакции, что обычно характерно для гомогенных химических процессов. Однако гетерогенные электродные реакции, в частности, изучаемые методом линейной вольтамперометрии, когда потенциал меняется со скоростью $v = \frac{dE}{dt}$, как правило, нестационарны.

Предметом рассмотрения в данной работе является электродный процесс, протекающий в широкой области анодных потенциалов на поликристаллическом Au-электроде в деаэрированном водном щелочном растворе. Основные задачи исследования таковы:

- расчетным путем, используя метод графо-кинетического моделирования, найти стационарные степени заполнения поверхности золота исходным веществом, интермедиатами и продуктами реакции анодного окисления ОН-ионов в щелочной среде;

- вычислить стационарные парциальные, а также суммарный анодный ток данного процесса;

- сравнить расчетные и экспериментальные значения ряда основных кинетических па-

раметров анодной брутто-реакции в системе Au|OH⁻, H₂O;

- оценить корректность процедуры сопоставления полной расчетной с экспериментальной вольтамперограммой, снятой при конечной скорости изменения потенциала $v = \frac{dE}{dt}$.

2. Расчетная процедура

2.1. Выбор реакционной схемы

Согласно данным [7], на анодной ветви циклической i, E -зависимости, полученной в системе Au|OH⁻, H₂O, можно выделить четыре основных максимума тока – A1, A2, A3 и A4 (рис. 1). Поскольку закономерности катодных процессов в данной работе не рассматриваются, область катодных токов здесь, как и повсюду далее, не представлена; потенциалы приведены относительно ст. в. э.

С ростом v происходит увеличение амплитуды всех пиков тока, потенциалы максимумов A1 и A2 не меняются, а максимумов A3–A4 смещаются в область более положительных значений. Это, как и иные данные [12–20], свидетельствует о многостадийности анодного процесса в системе Au|OH⁻, H₂O. Последний, несомненно, протекает через стадию хемосорбции гидроксид-аниона, причем скорее всего с частичным переносом заряда, и сопровождается последовательным образованием моно- и бирадикальных форм адсорбированного атомарного кислорода. Возможная схема реакции, причем в достаточно упрощенном виде, такова:

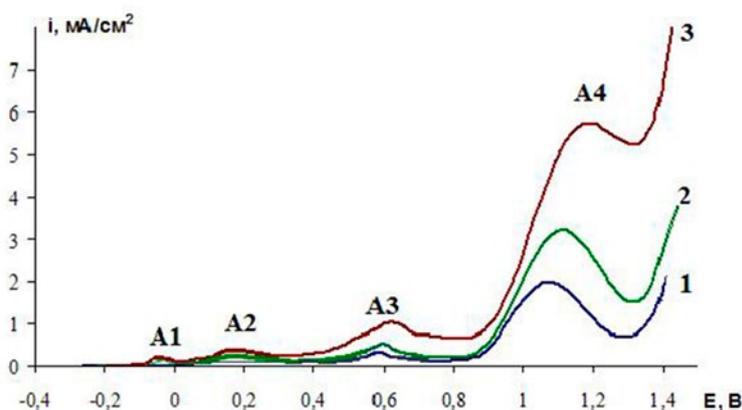
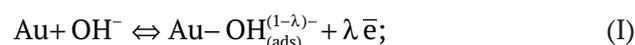
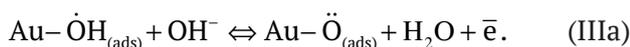
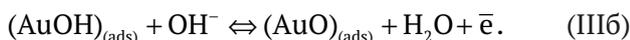


Рис. 1. Анодные ветви ВАГ, экспериментально полученные на гладком золотом электроде в 0.1 М растворе NaOH при $v = 0.04$ (1); 0.1 (2) и 0.6 (3) В/с [7]



Здесь λ – степень частичного переноса заряда с адсорбированной частицы, имеющей заряд $z = 1$ на металл; в итоге $z_{\text{ads}} = 1 - \lambda$ [21]. Считается [22–24], что ион-радикальное состояние стабилизировано за счет перекрывания $6s$ - и sp^3 – АО для Au и OH^- соответственно. Как альтернатива, обсуждается [4, 25–32] и возможность появления на поверхности 2D-соединений Au(I) и Au(II) в процессах типа:



Формирование фазового оксида Au(III) при достаточно высоких потенциалах, несомненно, является итогом ряда последовательно текущих электрохимических, химических и кристаллизационных стадий. В брутто-форме соответствующая реакция может быть представлена, как процесс с участием $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$ или же $(\text{AuO})_{\text{ads}}$:



Не исключено и образование метастабильных фаз – $\text{Au}(\text{OH})_3$ или $\gamma\text{-AuOOH}$, с их последующей дегидратацией; более детально эти вопросы рассмотрены в [30].

Выбор между альтернативными маршрутами анодного формирования Au_2O_3 – через стадии (IIa), (IIIa) и (IVa), либо (IIб), (IIIб) и (IVб), прежде всего должен базироваться на информации о физической природе интермедиатов, которая обычно отсутствует. Тем самым фактически остается открытым вопрос о характере перераспределения электронной плотности в системе $\text{Au}|\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$, а именно «перетекания» ее с кислорода гидроксид-иона на металл – стадии (IIa) и (IIIa), или же обратно с металла на кислород – стадии (IIб) и (IIIб). Результаты квантово-химического моделирования [23], тем не менее, свидетельствуют в пользу первого сценария. Поэтому далее на этапе построения графов за интермедиаты гетерогенных процессов окисления OH^- в водной среде принимали именно $\ddot{\text{O}}\text{H}$ и $\ddot{\text{O}}$.

Область потенциалов анодного выделения молекулярного кислорода, дополнительно осложняющего оксидообразование на золоте в щелочной среде, в работе не рассматривали.

2.2. Исходные кинетические соотношения

Примем, что на поверхности золота изначально имеются активные адсорбционные центры лишь одного типа, количество которых Γ , выраженное в моль/см², не только постоянно, но и существенно меньше числа атомов металла. Последнее позволяет игнорировать, хотя и в первом приближении, эффекты латерального взаимодействия между частицами адсорбата, а значит использовать в анализе модель изотермы Ленгмюра.

Пусть Γ_i и Γ_j – число активных центров поверхности, также в моль/см², занимаемых частицами i -го и j -го типов, а Γ – общая поверхностная концентрация таких центров соответственно. Изменение состояния активного центра в процессе типа $i \Leftrightarrow j$ может быть связано не только с окислением/восстановлением частиц, но и с их адсорбцией/десорбцией. Каждый из этих процессов трактуется как кинетически обратимая реакция первого порядка, скорость которой:

$$v_{ij} = k_{ij}\Gamma_i - k_{ji}\Gamma_j = \Gamma(k_{ij}\Theta_i - k_{ji}\Theta_j). \quad (1)$$

Здесь k_{ij} и k_{ji} – формальные константы скоростей, размерности которых с⁻¹, а Θ_i и Θ_j – доли адсорбционных центров поверхности, занимаемых соответственно реагентами и продуктами. Полагаем, что диффузионные затруднения по всем типам частиц отсутствуют; особенности строения двойного электрического слоя и их влияние на k_{ij} и k_{ji} , в явном виде не учитываем.

Текущее заполнение адсорбционных центров предполагается стационарным. В этом приближении

$$\sum_i k_{ij}\Theta_i = \sum_j k_{ji}\Theta_j, \quad (2)$$

фактически представляя т. н. стационарную кинетическую изотерму адсорбции, причем

$$\sum_i \Theta_i + \sum_j \Theta_j = 1. \quad (3)$$

Поскольку в данном случае $k_{ij} = k_{ij}^0 c_i^v$, а $k_{ji} = k_{ji}^0 c_j^v$, то концентрационная константа адсорбционного равновесия $K_{ij} = k_{ij} / k_{ji} = K_{ij}^0 (c_i^v / c_j^v)$. Здесь $K_{ij}^0 = k_{ij}^0 / k_{ji}^0$ – стандартная константа равновесия, а c^v – объемная молярная концентрация, выраженная в моль/см³.

С учетом возможности частичного переноса заряда, константы скоростей адсорбционных стадий с участием однозарядных анионов таковы:

$$k_{ij} = k_{ij}^0(E^0)c_i^v \exp[\lambda\beta F(E - E^0)/RT]; \quad 4a$$

$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0)c_j^v \exp[-\lambda\alpha F(E - E^0)/RT], \quad 4b$$

тогда как для электрохимических стадий:

$$k_{ij} = k_{ij}^0(E^0)c_i^v \exp[(1 - \lambda)\beta F(E - E^0)/RT]; \quad 5a$$

$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0)c_j^v \exp[-(1 - \lambda)\alpha F(E - E^0)/RT]. \quad 5b$$

Здесь E и E^0 – текущий и стандартный для данной реакции электродные потенциалы; α и β соответственно катодный и анодный коэффициенты переноса заряда; везде далее $\alpha = \beta = 0.5$. Если же адсорбция заряженной частицы не сопровождается перераспределением электронной плотности, а значит $\lambda = 0$, то влияние E на константы скоростей адсорбционных процессов в уравнениях (4a) и (4b) исчезает, а формулы (5a) и (5b) принимают обычный вид. Ясно, что в общем случае значения K_{ij} , K_{ji} также зависят от потенциала, хотя и в разной степени.

3. Анализ кинетических диаграмм

3.3. Стационарный режим реакции

Следуя методике анализа, предложенной в [8–11] и детализированной для электродных реакций в [2, 3], построена кинетическая диаграмма анодного процесса на Au-электроде в фоновом щелочном электролите (рис. 2). За исходное состояние (1) принят активный центр поверхности золота, изначально занятый молекулой воды; вершины графа (2), (3), (4) и (5) отвечают последовательному образованию $\text{Au}-\text{OH}_{\text{ads}}^-$, $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$, $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$ и Au_2O_3 . Каждому из этих процессов, представленных ранее как (I), (IIa), (IIIa) и (IVa), отвечает соответствующее ребро графа. Заполнение поверхности определенным адсорбатом равно соответственно $\Theta_1, \Theta_2,$

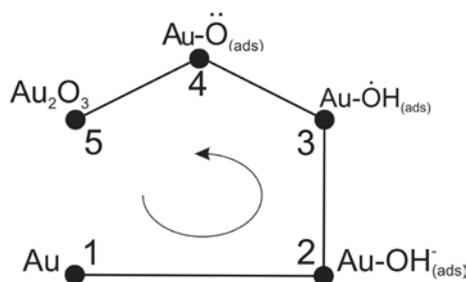
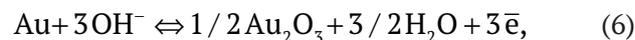


Рис. 2. Кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде в области потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного кислорода

Θ_3, Θ_4 и Θ_5 ; положительным считается обход цикла против часовой стрелки. Кинетически обратимая брутто-реакция:



представляя сумму стадий (I), (IIa), (IIIa) и (IVa), протекает со скоростью:

$$i_{15} = 3F(k_{15}\Theta_1 - k_{51}\Theta_5). \quad (7)$$

Детальное математическое обоснование метода графо-кинетического анализа детально изложено в [34] и в рамках данной работы не приводится.

На первом этапе рассмотрения найдены стационарные степени заполнения поверхности частицами адсорбата:

$$\Theta_1 = \frac{1}{1 + K_{12} + K_{12}K_{25} + K_{12}K_{25}K_{34} + K_{12}K_{25}K_{34}K_{45}}; \quad (8)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{23}K_{34}K_{45}}; \quad (9)$$

$$\Theta_3 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32} + K_{32} + K_{34} + K_{34}K_{45}}; \quad (10)$$

$$\Theta_4 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32}K_{43} + K_{32}K_{43} + K_{43} + K_{45}}; \quad (11)$$

$$\Theta_5 = \frac{1}{1 + K_{21}K_{32}K_{43}K_{54} + K_{32}K_{43}K_{54} + K_{43}K_{54}}. \quad (12)$$

Принципиально, что смысл знаменателя в выражениях (8)–(12) одинаков: каждый из них содержит концентрационные константы равновесия процессов перехода из данного i -го состояния во все другие. Величины констант равновесия, необходимые для расчета, определяли методом перебора.

Установлено, что заполнение поверхности каждой из адсорбированных форм кислорода, как и следовало ожидать, существенно зависит от потенциала электрода (рис. 3a). При этом очень важно, что различные области потенциалов могут соответствовать наличию как одной, так и сосуществованию нескольких адсорбированных форм. Так, вплоть до значений $E \leq 0.3$ В поверхность заполнена только адсорбированными ионами OH^- . Дальнейшее увеличение потенциала приводит к тому, что становится ненулевым заполнение поверхности и второй адсорбированной формой, а именно, OH^- , причем при $E \geq 0.7$ В степень заполнения этой частицей до-

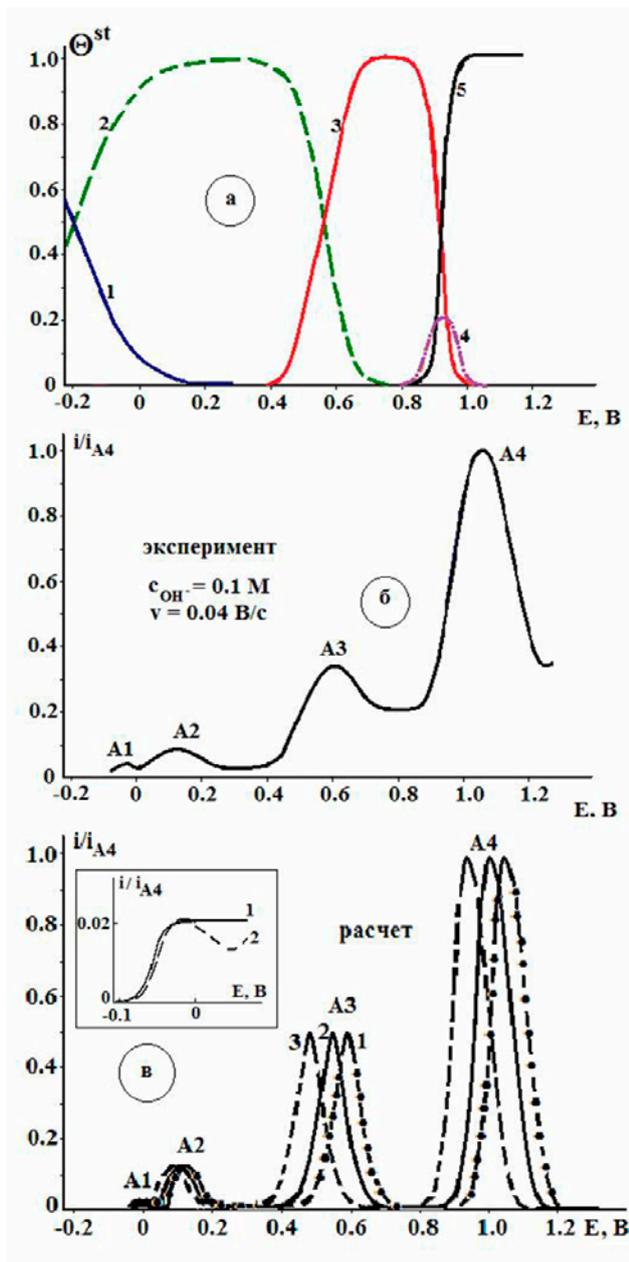


Рис. 3. а) Зависимость стационарных степеней заполнения поверхности золота различными адсорбированными формами и соединениями кислорода при $c_{\text{OH}^-} = 0.1 \text{ M}$: (1) – исходная поверхность, (2) – OH^- , (3) – OH^\cdot , (4) – O^\cdot , (5) – Au_2O_3 ; б) Экспериментальная вольтамперограмма, полученная в системе $\text{Au} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ [7] и нормированная на ток максимума A4; в) Расчетные вольтамперограммы, нормированные на ток максимума A4, при концентрации щелочи равной (1) – 0.1; (2) – 0.5 и (3) – 0.7 M. Врезка: Область потенциалов максимума A1 без учета частичного переноса заряда в ходе адсорбции гидроксид-иона (1), а также с учетом этого процесса (2)

стигает единицы. Последующий рост E приводит к появлению на поверхности золота бирадикалов O^\cdot , заполнение которыми весьма невелико и к тому же заметно снижается по мере увеличения потенциала электрода, а также накоплению оксида Au_2O_3 . Рост концентрации щелочного раствора – с 0.1 M до 1.0 M – проявляется лишь в некотором расширении области потенциалов адсорбции гидроксильных ионов (на рис. 3а не отражено), но практически не влияет на степени заполнения поверхности иными адсорбированными формами кислорода.

Сопоставляя области потенциалов максимумов, наблюдаемых на анодной ветви экспериментальной вольтамперограммы, нормированной на ток в максимуме A4 (рис. 3б) с соответствующими областями существования различных адсорбированных форм кислорода, можно заключить:

- максимумы A1 и A2 характеризуют процесс адсорбции H_2O и OH^- ионов соответственно;
- в области максимума A3 на поверхности Au присутствуют как адсорбированные ионы OH^- , так и монорадикалы OH^\cdot , причем сам анодный максимум отвечает практически равному заполнению электрода каждой частицей;
- область потенциалов A4 отвечает сосуществованию сразу трех адсорбированных частиц, а сам максимум – практически полному заполнению поверхности оксидом золота.

На втором этапе анализа стационарного анодного процесса в системе $\text{Au} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ находили скорость v_i каждой парциальной реакции и, соответственно, отвечающей ей парциальный ток, используя соотношение:

$$i_i = z_i F \Gamma v_i = z_i F \Gamma v \frac{d\Theta_i^{\text{st}}}{dE}, \quad (13)$$

Здесь учтено, что $dE = v dt$, а для гетерогенной реакции I порядка $v_i = d\Theta_i/dt$. Полагали, что в ходе изменения потенциала заполнение поверхности каждой их частиц i -го сорта очень быстро стабилизируется, т. е. скорость сканирования потенциала существенно меньше, чем скорость достижения стационарного заполнения адсорбатом.

Выражения для парциальных токов получены дифференцированием по потенциалу соотношений (8)–(12), после чего с привлечением (4а)÷(5б) найдены выражения для парциальных токов. Их суммирование дает искомую i, E -зависимость, вид которой достаточно громоздок. Например, одно лишь выражение для $d\Theta_2^{\text{st}}/dE$, таково:

$$\frac{d\Theta_2^{st}}{dE} = \frac{F}{RT} \left[\frac{K_{21}^0 c_{OH^-}^{-1} \lambda \exp\left(-\frac{\lambda FE}{RT}\right) - K_{23}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) - 2K_{23}^0 K_{34}^0 c_{OH^-} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) - 3K_{23}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 c_{OH^-}^2 \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right)}{\left(1 + K_{21}^0 c_{OH^-}^{-1} \exp\left(-\frac{\lambda FE}{RT}\right) + K_{23}^0 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{23}^0 K_{34}^0 c_{OH^-} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{23}^0 K_{34}^0 K_{45}^0 c_{OH^-}^2 \exp\left(\frac{3FE}{RT}\right)\right)^2} \right] \quad (14)$$

Тем не менее установлено, что на полной расчетной ВАГ также присутствуют четыре характерных максимума тока. К сожалению, непосредственное сопоставление расчетной и опытной *i*,*E*-зависимостей невозможно, ибо используемое в вычислениях значение Γ_1 априори неизвестно. Поэтому сравнительному анализу подвергали расчетные ВАГ, которые как и опытные, нормировали на значение тока в максимуме А4; соответствующие данные представлены на рис. 3в.

Принципиально, что максимум А1 на расчетной вольтамперограмме все же удастся получить, но лишь в предположении о частичном переносе заряда в процессе (1), т. е. полагая $\lambda \neq 0$. В противном случае в данной области потенциалов на (*i*/*i*₄),*E*-зависимости появляется горизонтальная площадка (врезка к рис. 3в), что противоречит данным эксперимента.

В то же время количество и положение максимумов тока на расчетной и экспериментальной вольтамперограмме совпадают. Более того, характер влияния концентрации щелочного раствора на положение анодных максимумов тока оказался аналогичным для расчетной и экспериментально полученной *i*,*E*-зависимости (табл. 1).

Так, если положение пиков А1 и А2 не изменяется с ростом *c*_{ОН⁻} (рис. 3в, табл. 1), то потенциалы пиков А3 и А4 несколько разблагораживаются, причем величина параметра $dE_a^m/d \lg c_{OH^-}$, полученного из расчетных ВАГ, практически совпадают с экспериментальным значением. Неко-

торые различия в форме опытной и расчетной ВАГ при переходе от пика А3 к А4 связаны с тем, что расчетная вольтамперограмма получена в предположении о равновесном распределении адсорбированных частиц, что едва ли выполняется в реальных условиях.

Исходя из условия согласования положения каждого из расчетных и опытных анодных максимумов, определены величины стандартных констант равновесий отдельных стадий, представленные в табл. 2.

На третьем этапе сопоставления расчетных и экспериментальных данных уже задавалась концентрация поверхностных центров адсорбции. Причем значение Γ выбирали таким образом, чтобы амплитуды экспериментальной и расчетной ВАГ при соответствующей скорости сканирования потенциала совпадали.

Установлено, что характер изменения амплитуды анодных максимумов на экспериментальной и расчетной ВАГ с увеличением *v*, вплоть до *v* = 1.0 В/с, практически одинаков. Так, амплитуды всех анодных максимумов линейно меняются с ростом скорости сканирования потенциала (рис. 4), а наклоны соответствующих опытных *lg i*, *lg v*-зависимостей не только практически совпадают для максимумов А1-А3, но и близки к единице (табл. 3).

Однако для максимума А4 картина сложнее: экспериментальная величина параметра $\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$

Таблица 1. Значения наклонов зависимостей потенциала максимумов от концентрации ОН⁻-ионов: экспериментальное (числ.) и расчетное (знам.) значение (*v* = 0.04 В/с)

Пик \ Параметр	А1	А2	А3	А4
$\frac{dE_a^m}{d \lg c_{OH^-}}$, В	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-0.043 \pm 0.004}{-0.045}$	$\frac{-0.062 \pm 0.005}{-0.075}$

Таблица 2. Концентрационные константы равновесий парциальных реакций, протекающих в системе Au|ОН⁻,Н₂О и отраженных на рис. 2

Константа	Ребро графа			
	(1↔2)	(2↔3)	(3↔4)	(4↔5)
K_{ij}^0	1.5·10 ⁴	8.0·10 ⁻¹¹	2.5·10 ⁻¹³	7.0·10 ⁻¹³

Таблица 3. Значения наклонов зависимостей токов в максимуме от скорости сканирования потенциала в 0.1 М растворе NaOH: экспериментальные (числ.) и расчетные (знам.)

Параметр \ Пик	A1	A2	A3	A4
$\frac{d \lg i_a^m}{d \lg v}$	$\frac{0,87 \pm 0,08}{1.00}$	$\frac{0,83 \pm 0,08}{1.00}$	$\frac{0,85 \pm 0,08}{1.00}$	$\frac{0,62 \pm 0,06}{1.00}$

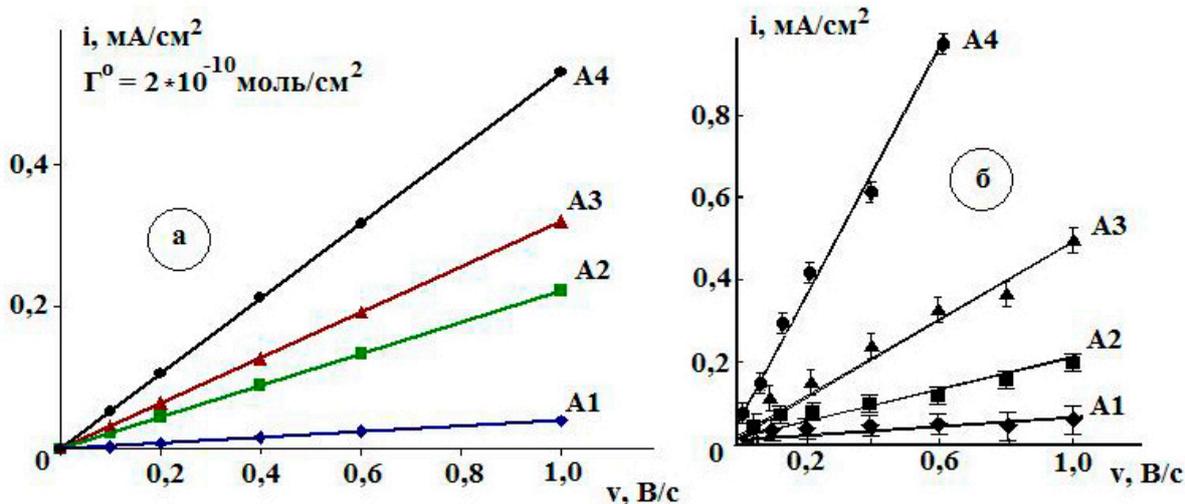


Рис. 4. Зависимости амплитуды тока в максимуме вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала: расчетные (а) и экспериментальные (б) [7] данные

скорее ближе к 0.5, тогда как расчетное значение, как и для остальных, равно единице. На наш взгляд, такое расхождение связано с тем, что расчет учитывает наличие только адсорбированного оксида Au₂O₃, тогда как в условиях опыта в области максимума А4 на поверхности, скорее всего, присутствует и фазовый слой оксида Au (III) [7; 12; 15; 31–32].

3.2. Нестационарный режим реакции

Ранее экспериментально установлено [7], что потенциалы первых двух максимумов, а именно А1 и А2, практически инвариантны к изменению скорости сканирования потенциала вплоть до $v > 8$ В/с, тогда как потенциалы пиков А3 и А4 существенно облагораживаются с ростом v [7]. Естественно, что используемое выше допущение о стационарности процессов, прежде всего адсорбционных, реализующихся в системе Au|OH⁻, H₂O, в принципе исключает возможность рассмотрения влияния v на положение максимумов тока. Поэтому, вообще говоря, следует получить полное уравнение нестационарной анодной вольтамперограммы, причем включающее области потенциалов всех токовых максимумов.

Однако решение этой общей задачи крайне сложно. Поэтому вначале будем полагать, что гетерогенные процессы адсорбции, протекаю-

щие при потенциалах пиков А1 и А2, квазистационарны, тогда как нестационарными являются только процессы в области потенциалов максимумов А3 и А4.

Детальная процедура учета эффектов нестационарности с использованием метода графов представлена в [33]. Кинетическая диаграмма нестационарного процесса с учетом сделанных допущений имеет вид, аналогичный стационарной диаграмме (рис. 2), но с добавочными ветвями (рис. 5). Здесь λ – комплексный образ времени. В этом случае константа скорости какой-либо нестационарной стадии k_{ij}^* будет иметь вид: $k_{ij}^* = k_{ij} + \lambda \Theta_j(0)$, причем для решения долж-

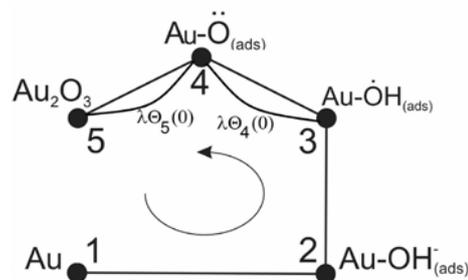


Рис. 5. Кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде с учетом нестационарности процессов в области потенциалов А3-А4

но быть использовано преобразование Лапласа–Карсона [4, 34–35] в предположении о ненулевой начальной концентрации промежуточных частиц.

С целью дальнейшего облегчения процедуры графо-кинетического анализа ограничимся рассмотрением лишь части общей диаграммы, представленной на рис. 2, полагая что на поверхности Au изначально присутствуют адсорбированные ионы ОН⁻. Ясно, что в данном случае область потенциалов их адсорбции автоматически выпадает из рассмотрения. Тем не менее даже в рамках данного упрощения ситуация остается весьма непростой, т. к. брутто-процесс превращения Au–ОН_{ads}⁻ в Au₂O_{3(ads)} многостадийен. Какая же из этих элементарных стадий, либо их совокупность, является медленной и значит скорость определяющей, априори не известно. Возможные варианты представлены в табл. 1. Помимо анодных превращений ОН⁻ на золоте с одной лимитирующей стадией, здесь рассмотрены и ситуации с несколькими скоростью определяющими реакциями.

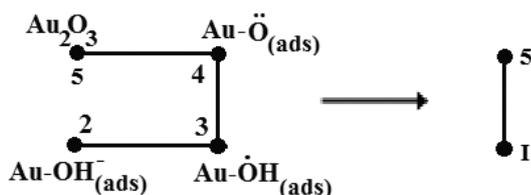
В качестве примера в данной работе ограничимся рассмотрением двух кинетических сценариев из табл. 4 – (а) и (б); оба с единственной лимитирующей стадией.

Таблица 4. Альтернативные кинетические сценарии, отвечающие брутто-процессу анодного превращения Au–ОН_{ads}⁻ в Au₂O₃ в системе Au|ОН⁻, Н₂O

Сценарий	Схема превращения
(а)	(2) → (3) = (4) = (5)
(б)	(2) = (3) → (4) = (5)
(с)	(2) = (3) = (4) → (5)
(д)	(2) → (3) = (4) → (5)
(е)	(2) = (3) → (4) → (5)
(ф)	(2) → (3) → (4) = (5)
(г)	(2) → (3) → (4) → (5)

Кинетический сценарий (а)

Воспользуемся техникой графов и объединим элементарные состояния (2), (3) и (4) в некое формально исходное состояние (I), не имеющее четкой физической интерпретации:



Теперь для получения итогового уравнения вольтамперограммы достаточно решить дифференциальное уравнение следующего вида:

$$\frac{d\Theta_I}{dt} = -k_{I5}\Theta_I + k_{5I}\Theta_5, \tag{15}$$

учитывая при этом, что $\Theta_I + \Theta_5 = 1$. Итоговые выражения для Θ_I и Θ_4 имеют вид:

$$\Theta_I(t) = \Theta_I(0)\exp(-t(k_{I5} + k_{5I})) + \frac{k_{5I}}{k_{I5} + k_{5I}}(1 - \exp(-t(k_{I5} + k_{5I}))); \tag{16}$$

$$\Theta_5(t) = 1 - \Theta_I(t).$$

Учитывая при этом, что между константами скоростей $k_{23}, k_{34}, k_{32}, k_{43}$, и k_{I5} , а также между степенями заполнения поверхности $\Theta_2, \Theta_3, \Theta_4$ и Θ_I существует взаимосвязь, получим, выражения для соответствующих парциальных степеней заполнения:

$$\begin{aligned} \Theta_2(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{23} + K_{23}K_{34})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_2; \\ \Theta_3(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{32} + K_{34})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_3; \\ \Theta_4(t) &= \Theta_I(t)(1 + K_{43} + K_{43}K_{32})^{-1} = \Theta_I(t)\beta_4. \end{aligned} \tag{17}$$

Отметим, что коэффициенты β_i , фигурирующие в (17), явно от времени не зависят. Тем не менее, неявно такая зависимость все же присутствует, т. к. в потенциодинамическом режиме поляризации β_i зависит от E , а потенциал линейно меняется во времени.

Продифференцируем выражения (17), т. е. найдем $\frac{d\Theta_i}{dt} = \frac{d(\Theta_I\beta_i)}{dt} = \beta_i \frac{d\Theta_I}{dt} + \Theta_I \frac{d\beta_i}{dt}$, где $i = 2, 3, 4$.

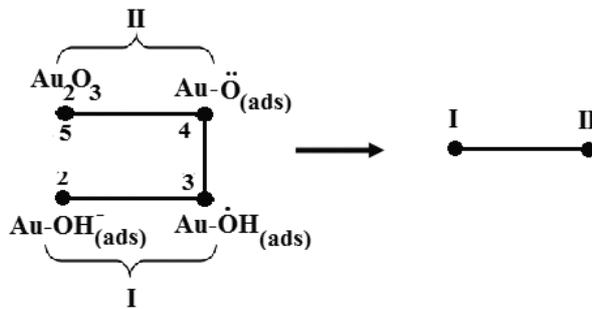
Поскольку $\frac{d\beta_i}{dt} = \left(\frac{\partial\beta_i}{\partial E}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)$, то переходя к

плотностям токов, получим выражения для скоростей парциальных анодных процессов, а их суммированием – полную вольтамперограмму (рис. 6). Показательно, что использование данной, причем достаточно упрощенной, схемы позволяет получить i, E -зависимость, на которой скорость анодного процесса между вторым и третьим максимумами уже не снижается до нуля, как это было ранее (рис. 3в), однако между максимумами А3 и А4 плотность анодного тока и в этом случае равна нулю, что противоречит эксперименту. Положение максимума А2, как показывают расчеты, не зависит от скорости сканирования потенциала и концентрации щелочи, но потенциалы пиков А3 и А4 с ростом $c_{\text{ОН}^-}$ смещаются в область более отрица-

тельных значений (рис. 6б), тогда как с ростом v – облагораживаются.

Кинетический сценарий (b)

Примем, что между состояниями 1 и 2, а также 3 и 4 устанавливается равновесное распределение, тогда как между состоянием 2 и 3 равновесие отсутствует. Вновь объединим элементарные состояния и схему процесса следующим образом:



Решая уравнения, аналогичные (15), и проводя соответствующие преобразования, вновь получим расчетные i, E -зависимости (рис. 7).

Как оказалось, подобная схема процесса уже позволяет получить ненулевой ток между максимумами А3 и А4, но только при $v \geq 0,60$ В/с, хотя значения плотности тока в этой области потенциалов все равно гораздо меньше экспериментально наблюдаемых. Влияние v на положение пиков А3 и А4 отражается расчетом правильно. Тем не менее при $v \leq 0.4$ В/с максимум А3 практически исчезает, а это в принципе противоречит экспериментальным результатам [7].

4. Заключение

Метод кинетических диаграмм позволяет осуществить достаточно детальный анализ стационарных парциальных анодных процессов в системе $Au|OH^-, H_2O$, а также сугубо расчетным путем выявить форму общей стационарной вольтамперограммы. Последняя качественно согласуется с опытной, для которой также характерно наличие четырех основных пиков тока.

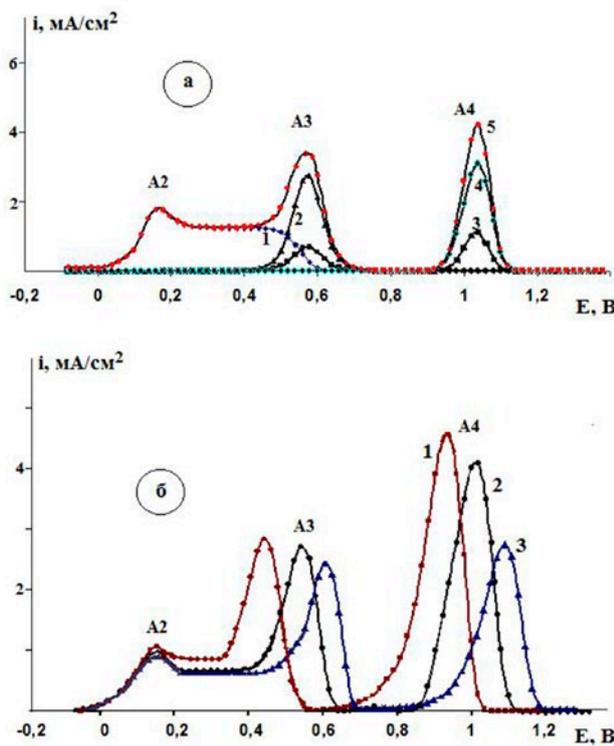


Рис. 6. а) Расчетные скорости парциальных анодных процессов i_1 (1), i_2 (2) i_3 (3) i_4 (4) и полная вольтамперограмма (5), полученная в предположении, что $c_{OH^-} = 0.1$ М и скорость сканирования потенциала 0.6 В/с; б) Расчетные вольтамперограммы, полученные в системе $Au|OH^-, H_2O$ при концентрации щелочи 1.0 (1); 0.1 (2) 0.01 М (3) и $v = 0.6$ В/с

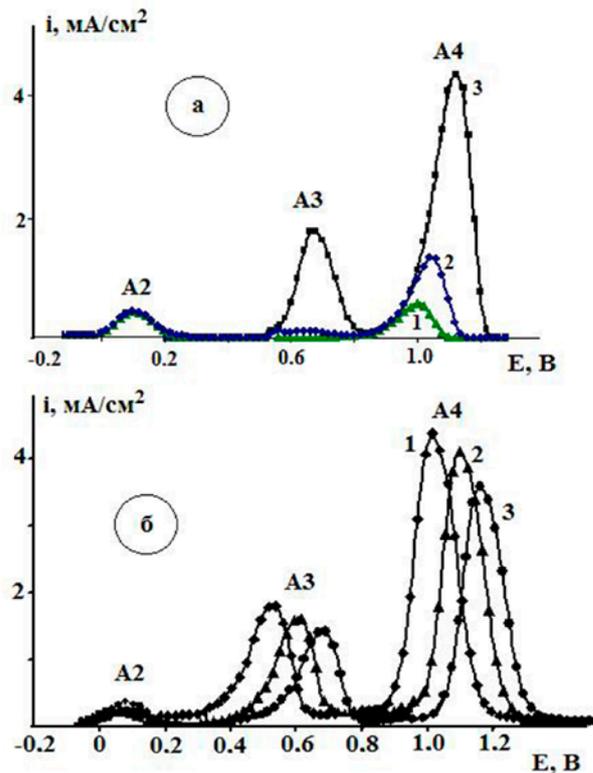


Рис. 7. а) Расчетные вольтамперограммы, полученные по схеме кинетического сценария (в) при скорости сканирования потенциала, равной 0.04 (1); 0.10 (2) и 0.60 (3) В/с, и концентрации щелочи 0.1 М; б) Расчетные вольтамперограммы, полученные по схеме кинетического сценария (в) при скорости сканирования потенциала, равной 0.60 В/с, и концентрации щелочи 1.0 (1); 0.1 (2) и 0.01 М (3)

В рамках базового допущения о реализации Ленгмюровской модели адсорбции рассчитали стационарные степени заполнения поверхности золота различными поверхностно-активными формами кислорода, причем в функции от потенциала электрода. Установлено, что изменение концентрации ОН⁻ ионов главным образом сказывается на области потенциалов их адсорбции.

Методом перебора рассчитаны формальные константы равновесий отдельных электродных стадий. Их значения коррелируют по порядку величин с табличными данными [36], что свидетельствует о корректности полученных нами результатов.

Учет нестационарности процессов, протекающих преимущественно в области потенциалов максимумов А3 и А4 на вольтамперограмме, в общем случае требует рассмотрения семи различных кинетических ситуаций. Для двух из них, связанных с замедленным формированием Au₂O_{3(ads)}, а также с гетерогенным превращением монорадикала ОН_{ads} в бирадикал \ddot{O}_{ads} , найдено качественное соответствие расчетных и опытных данных. Оно касается, главным образом, характера влияния скорости сканирования потенциала и объемной концентрации ОН⁻ ионов на положение и амплитуду пиков А3 и А4, присутствующих на анодной вольтамперограмме золота в щелочной среде. Тем не менее, полного соответствия формы расчетной и экспериментальной вольтамперограммы, причем во всем интервале анодных потенциалов установить не удалось. Скорее всего, это связано с реализацией режима смешанной кинетики процесса анодного окисления ОН⁻ ионов на Au, рассмотрение которого выходит за рамки задач, поставленных в данной работе.

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. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Термодинамическое сопряжение анодно-катодных реакций при растворении металлов в растворах электролитов. *Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки*. 1997;1: 23–26. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16398081>

2. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Аномальное растворение железа как результат химического сопряжения процессов ионизации железа и выделения водорода. *Защита металлов*. 2001;37(2): 159–161. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44606105>

3. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя. *Защита металлов*. 2000;36(2): 164–169. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44604761>

4. Zhen C.-H., Sun S.-G., Fan C.-J., Chen S.-P., Mao B.-W., Fan Y.-J. In situ FTIRS and EQCM studies of glycine adsorption and oxidation on Au (111) electrode in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2004;49(8): 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.048>

5. Chun-Hua Z., Chun-Jie F., Yan-Juan G., Sheng-Pei C., Shi-Gang S. Adsorption and oxidation of glycine on Au film electrodes in alkaline solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2003;19: 60–64. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb20030114>

6. Beltowska-Brzezinka M., Łuczak T., Holze R. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27(9): 999–1011. <https://doi.org/10.1023/A:1018422206817>

7. Кращенко Т. Г., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кулешова Н. Е. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на поликристаллическом золотом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 42–49. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21490889>

8. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Исследование нестационарных сложных мономолекулярных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1968;178: 386–388.

9. Гольдштейн Б. Н., Магаршак Д. Б., Волькенштейн М. В. Анализ моносубстратных ферментных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1970;191: 1172–1174.

10. Гольдштейн Б. Н., Шевелев Е. А., Волькенштейн М. В. Анализ устойчивости ферментных систем с обратными связями графическим методом графов. *ДАН СССР*. 1983;273: 486–488.

11. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Простые кинетические модели, объясняющие критические явления в ферментативных реакциях с изомеризацией фермента и субстрата графов. *ДАН СССР*. 1988;22: 1381–1392.

12. Štrbac S., Hamelin A., Adžić R. R. Electrochemical indication of surface reconstruction of (100), (311) and (111) gold faces in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993;362: 47–53. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80005-3)

13. Chang S. C., Ho Y., Weaver M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. *Journal of the American Chemical Society*. 1991;113(25): 9506–9513. <https://doi.org/10.1021/ja00025a014>
14. Beltramo G. L., Shubina T. E., Koper M. T. M. Oxidation of formic acid and carbon monoxide on gold electrodes studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and DFT. *ChemPhysChem*. 2005;6: 2597–2606. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500198>
15. Martins M. E., Córdova O. R., Arvia A. J. The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the O-containing layer on gold in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 1981;26: 1547–1554. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85127-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85127-4)
16. Bruckenstein S., Shay M. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at gold electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1985;188: 131–136. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(85\)80057-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(85)80057-7)
17. Burke L. D., Cunnane V. J., Lee B. H. Unusual postmonolayer oxide behavior of gold electrodes in base. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139: 399–406. <https://doi.org/10.1149/1.2069230>
18. Vitus C. M., Davenport A. J. In situ scanning tunneling microscopy studies of the formation and reduction of a gold oxide monolayer on Au(111). *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;141(5): 1291–1298. <https://doi.org/10.1149/1.2054912>
19. Гольдштейн М. Д., Залкинд Ц. И., Веселовский В. И. Электрохимическая адсорбция кислорода на золотом электроде в растворах хлорной и серной кислот. *Электрохимия*. 1973;9(5): 699–702.
20. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103: 682–691. <https://doi.org/10.1021/jp9836372>
21. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия; 1967. 856 с.
22. Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Motheo A. J., Belgsir E. M., Léger J.-M., Lamy C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998;444: 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00536-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00536-6)
23. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантово-химическое моделирование адсорбции гидроксид-иона на металлах IV группы из водных растворов. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2009;45(4): 358–365. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12601182>
24. Patritio E. M., Olivera P. P., Sellers H. The nature of chemisorbed hydroxyl radicals. *Surface Science*. 1994;306: 447–458. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90085-x](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90085-x)
25. Alonso C., Gonzalez-Velasco J. Study of the electrooxidation of 1,3-propanediol on a gold electrode in basic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1988;18: 538–545. <https://doi.org/10.1007/bf01022248>
26. Сафронов А. Ю., Кристинсен П. А. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH. *Электрохимия*. 1990;26(7): 869–873.
27. Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F. The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980;127(10): 1069–1076. <https://doi.org/10.1149/1.2129819>
28. Icenhower D. E., Urbach H. B., Harrison J. H. Use of the potential-step method to measure surface oxides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970;117(12): 1500–1506. <https://doi.org/10.1149/1.2407359>
29. Štrbac S., Adžić R. R. The influence of OH- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;403: 169–181. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04389-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6)
30. Burke L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bulletin*. 2004;37(1-2): 125–135. <https://doi.org/10.1007/bf03215520>
31. Dobberpuhl D. A., Johnson D. C. Pulsed electrochemical detection at ring of a ring-disk electrode applied to a study of amine adsorption at gold electrodes. *Analytical Chemistry*. 1995;67: 1254–1258. <https://doi.org/10.1021/ac00103a017>
32. Xiao Sun S.-G., Yao J.-L., Wu Q.-H., Tian Z.-Q. Surface-enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on platinum and gold electrodes in alkaline solutions. *Langmuir*. 2002;18: 6274–6279. <https://doi.org/10.1021/la025817f>
33. Hill T. L. Studies in irreversible thermodynamic IV. Diagrammatic representation of steady state fluxes for unimolecular systems. *Journal of Theoretical Biology*. 1966;10: 442–459. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(66\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0022-5193(66)90137-8)
34. Гольдштейн Б. С. Кинетические графы в энзимологии. М.: Наука; 1989. 164.
35. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. С., Стефанов В. Е. Исследование нестационарных ферментных реакций. *Доклады академии наук СССР*. 1967;1: 52–58.
36. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. М.: Химия; 1981. 487 с.

Информация об авторах

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

zar-vrn@mail.ru

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

<https://orcid.org/0000-003-2210-5543>

alvved@chem.vsu.ru

Бобринская Елена Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7123-4224>

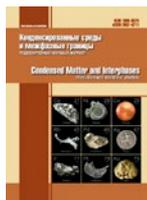
elena173.68@mail.ru

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

Поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 08.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

УДК 546.64:546.725+546.05

Простой синтез плавающих фотокатализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ по типу Фентона для деградации метилоранжа при значении pH, близком к нейтральному

Куинь Нху Ле Тхи^{1,2}, Тхи Куинь Чанг Ли^{1,2}, Ань Тьен Нгуен³, Куок Тхиет Нгуен⁴, Де-Хао Цай⁵, Тьен Кхоа Ле^{1,2}✉

¹Химический факультет, Научный университет, Хошимин, Вьетнам

²Химический факультет, Научный университет, Вьетнамский национальный университет, Хошимин, Вьетнам

³Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

⁴Институт прикладного материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, 1В TL29, район 12, Хошимин, Вьетнам

⁵Химико-технологическое отделение, Национальный университет Цинхуа, Синьчжу, Тайвань, Китайская республика

Аннотация

Хотя метилоранж широко применяется в текстильной промышленности, он считается одним из наиболее токсичных красителей, оказывая негативное воздействие на водную среду и создавая необходимость по его удалению из водоемов. Таким образом, в настоящей статье представлен синтез новых плавающих фотокатализаторов Фентона на основе иммобилизации наночастиц Fe_2O_3 на поверхности губок из люфы для деградации метилоранжа под воздействием оксалата. Плавающие каталитические губки были подготовлены простым методом осаждения с последующим нагревом с обратным холодильником, а затем описаны с помощью эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектрометрии и опытов по адсорбции/десорбции азота. Согласно экспериментальным результатам, метилоранж успешно разлагался на плавающих губках-катализаторах под воздействием света при pH, близком к нейтральному. Также было установлено, что каталитическая активность усиливается с ростом кристалличности наночастиц Fe_2O_3 , чего можно добиться при нагреве с обратным холодильником. Кроме того, благодаря плавучести данные губки легко отделяются от раствора и тем самым не образуют вторичный источник загрязнения воды.

Ключевые слова: фотокатализатор Фентона, плавучий материал, Fe_2O_3 , люфа, кристалличность

Источник финансирования: Исследование осуществляется с использованием средств гранта № U2022-11 Научного университета, Вьетнамский национальный университет, Хошимин.

Для цитирования: Ле Т. К. Н., Ли Т. К. Ч., Нгуен А. Т., Нгуен К. Т., Цай Д.-Х., Ле Т. К. Простой синтез плавающих фотокатализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ по типу Фентона для деградации метилоранжа при значении pH, близком к нейтральному. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 68–77. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

For citation: Le T. Q. N., Ly T. Q. T., Nguyen A. T., Nguyen Q. Th., Tsai D.-H., Le T. Kh. Simple synthesis of floating $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ catalysts for the photo-Fenton degradation of methyl orange at near neutral pH. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 68–77. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

✉ Тьен Кхоа Ле, e-mail: ltkhoa@hcmus.edu.vn

© Ле Т. К. Н., Ли Т. К. Ч., Нгуен А. Т., Нгуен К. Т., Цай Д.-Х., Ле Т. К., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Благодаря эффективному окрашиванию без протравного красителя и доступной цене азокрасители получили широкое распространение и стали важнейшей категорией синтетических красителей в текстильной промышленности [1]. Метилоранж, один из видов азокрасителей, представляет собой анионный водорастворимый сульфированный краситель, который способен придавать яркий оранжевый цвет разнообразным материалам, таким как хлопок, бумага, нейлон и кожа [2]. Тем не менее, подобно другим азокрасителям, метилоранж считается токсичным, потенциально канцерогенным и, следовательно, вредным для окружающей среды веществом [3, 4]. К тому же, поскольку метилоранж содержит азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$), а также ароматические группы, данный органический краситель обладает высокой устойчивостью и с трудом поддается выведению традиционными физическими или биологическими методами [5]. В результате для удаления метилоранжа из сточных вод требуется усовершенствованный процесс окисления с использованием фотокатализаторов [6] или фотокатализаторов Фентона [7] для разложения молекул метилоранжа до более мелких фракций, которые удастся устранить путем дальнейшей биологической обработки [2]. Более того, сообщалось, что данный азокраситель разлагается под воздействием видимого света с помощью гетерогенной каталитической системы на основе наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, которые реагируют как на фотокаталитический механизм, так и на фотокаталитический механизм Фентона [8]. Схожим образом, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различной морфологией (структуры с формой круассана или ежа, а также фактурные микросферы) были успешно получены гидротермальным методом и применены в качестве фотокатализатора Фентона для разложения метилоранжа под воздействием УФ-излучения при наличии H_2O_2 [9]. Однако в основном эти катализаторы использовались в виде мелкодисперсных порошков, которые при диспергировании в сточных водах трудно отделить от водной массы, поэтому они легко превращаются в источник вторичного загрязнения.

С точки зрения практического применения, крайне полезной может стать иммобилизация каталитического Fe_2O_3 на восстанавливаемой подложке. Сообщалось, что частицы Fe_2O_3 могут осаждаться на различных волокнистых подложках, таких как целлюлоза [10], стекловолоконно [11], ткань из углеродного волокна [12] и т. д.

В последнее время губки люфы, полученные из плодов Люффы цилиндрической, привлекли немало внимания в качестве недорогой и экологически чистой подложки/носителя для неорганических катализаторов [13, 14]. Этот природный сетчатый материал обеспечивает волокнистую структуру высокопористых нитей с высокой адсорбционной емкостью [15]. Кроме того, губки из люфы имеют низкую плотность, благодаря чему могут держаться на поверхности воды. В результате ожидается, что сочетание фотокатализаторов Фентона и губок из люфы способствует поглощению света катализаторами, а также отделению катализаторов от сточных вод после обработки.

При этом, насколько нам известно, применение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, осажденных на губки из люфы, в качестве плавающих фотокатализаторов Фентона для деградации метилоранжа, до сих пор остается неизученным. Синтез губок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ также представляет собой сложный процесс. Обычно иммобилизацию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на подложке начинают с осаждения ионов Fe^{3+} в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности подложки, а затем отжигают при высоких температурах, чтобы преобразовать $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако на данном этапе отжига плавающий катализатор $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ может быть разрушен, поскольку волокна люфы не способны выдерживать температуры свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому в данной работе мы предложили синтезировать новые плавающие катализаторы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ методом нагрева с обратным холодильником при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ вместо отжига при высоких температурах. Такие восстанавливаемые фотокатализаторы Фентона были использованы для разложения метилоранжа как под воздействием УФА-излучения, так и под действием видимого света при наличии щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и реагенты

В данной работе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($> 98\%$), NaOH ($\geq 97\%$) и метилоранж (индикаторная степень) были приобретены у компании Xilong Scientific Co., Ltd. (Китай). $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$) был приобретен у Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd (Китай). Все эти химические реагенты использовались в полученном виде, без очистки. Высушенные плоды люфы были получены от компании VINHANDS Co. (Хошимин, Вьетнам) и затем разрезаны на прямоугольные губки размером

20×30 мм и толщиной 5 мм. Они были несколько раз промыты деионизированной водой и обработаны раствором NaOH (0.1 моль·л⁻¹) при температуре 80 °С в течение 2 часов, чтобы удалить лигнин, природные масла, воск и другие примеси. Данный этап также необходим для поддержания взаимодействия между частицами катализатора и волокнами люфы. После этого губки ополаскивали деионизированной водой, чтобы смыть с их поверхности остатки NaOH, и высушивали при температуре 100 °С для получения предварительно обработанных губок из люфы для иммобилизации наночастиц Fe₂O₃.

2.2. Синтез плавающих катализаторов

Иммобилизация наночастиц Fe₂O₃ на губках из люфы включает два простых этапа: осаждение и нагрев с обратным холодильником. На первом этапе предварительно обработанные губки из люфы пропитывались 200 мл раствора Fe(NO₃)₃ (0.5 моль·л⁻¹) в течение 1 часа. Затем к полученной смеси по каплям добавляли раствор NaOH (1.5 моль·л⁻¹) до получения pH 11 при постоянном перемешивании с образованием коричневого осадка Fe(OH)₃. На следующем этапе всю смесь нагревали с обратным холодильником (~100 °С) в течение 2 часов, чтобы на поверхности волокон люфы образовались наночастицы Fe₂O₃. Смесь охлаждали до комнатной температуры, после чего губки из люфы, покрытые Fe₂O₃, промывали деионизированной водой, пока pH этой воды не доходил до 7. В конце губки были высушены при 150 °С в течение 1 часа и получили название Fe₂O₃/Luffa-2. Для сравнения также были подготовлены губки из люфы без покрытия и губки из люфы с покрытием из Fe₂O₃, к которым не применялся нагрев с обратным холодильником. Они получили названия Luffa и Fe₂O₃/Luffa-0 соответственно.

2.3. Характеристика материала

С помощью рентгеновских дифрактограмм были изучены кристаллическая структура и фазовый состав всех катализаторов Fe₂O₃/Luffa. Образцы были высушены в вакууме при 100 °С в течение 3 часов, измельчены в мелкий порошок, а затем проанализированы с помощью дифрактометра SIEMENS D5000 (Bruker, Биллерика, Массачусетс, США) с CuKα-излучением (λ = 1.5406 Å). Применяемый ток и рабочее напряжение были установлены на уровне 40 мА и 45 кВ соответственно. Морфологию и микроструктуру наших образцов изучались с помощью полевой эмиссионной сканирующей элек-

тронной микроскопии (FESEM) на микроскопе SU8000 (Hitachi, Токио, Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Содержание частиц Fe на поверхности волокон люфы определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре AA-6300 (Shimadzu, Япония). Кроме того, площадь поверхности губок из люфы до и после осаждения наночастиц Fe₂O₃ измерялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции/десорбции азота, зафиксированных на анализаторе Nova 1000e (Quantachrome, Бойнтон-Бич, Флорида, США) при 77 К.

2.4. Опыты с фотокатализатором Фентона

Фотокаталитическое разложение метилоранжа (МО) по типу Фентона на плавающих образцах Fe₂O₃/Luffa-X проводилось как в ультрафиолетовых лучах спектра А, так и в видимом свете при наличии щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов. Все эксперименты проводились при комнатной температуре, регулируемой системой циркуляции воды. Для каждого каталитического опыта 8 кусочков губок Fe₂O₃/Luffa рассеивали в статическом стеклянном реакторе, содержащем 250 мл водного раствора МО (10⁻⁵ моль·л⁻¹) и щавелевой кислоты (10⁻³ моль·л⁻¹). Начальное значение pH этого раствора сдвигали до 6 с помощью разбавленного раствора H₂SO₄ или NaOH. Перед облучением реакционный раствор перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течение 1 часа, чтобы стабилизировать адсорбцию молекул МО на поверхности катализатора. Далее для проведения фотокаталитического процесса Фентона использовали лампу с ультрафиолетовыми лучами спектра А (UVA) (9 Вт Radium 78, 33.0 Вт·м⁻²) или лампу видимого света (9 Вт Osram Dulux S, 12.5 Вт·м⁻²). Лампы устанавливались на высоте 10 см над поверхностью раствора. В ходе облучения через определенные промежутки времени из реактора отбирали 5 мл раствора красителя, чтобы определить концентрацию МО на спектрофотометре Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, США) при длине волны 464 нм (максимальная длина волны поглощения метилоранжа [16]).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика плавающих катализаторов

На рис. 1 показаны цифровые снимки образцов губок люфы, Fe₂O₃/Luffa-0 и Fe₂O₃/Luffa-2.

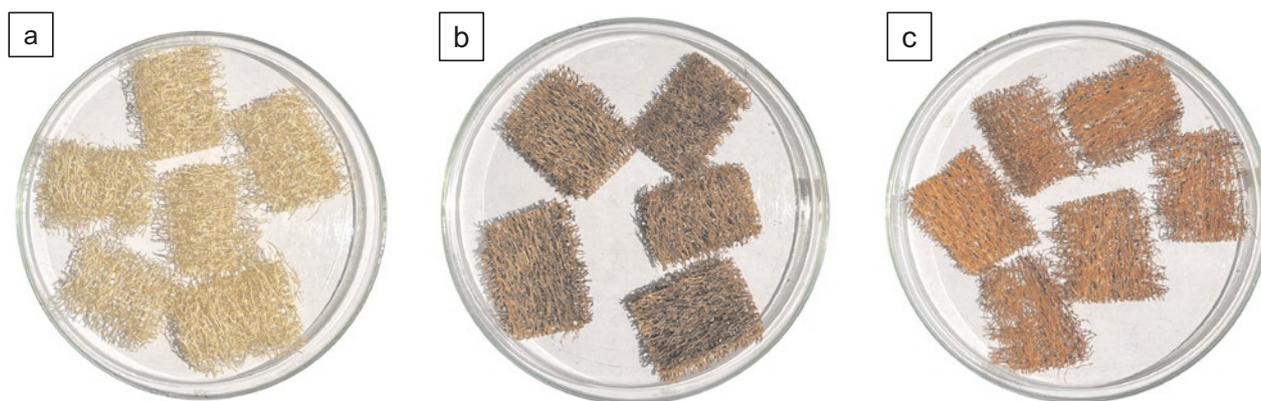


Рис. 1. Цифровые снимки губок люфы (а), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ (b) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ (c)

Отмечается, что губки без покрытия обладают характерным желтым цветом, присущим высушенным плодам люфы, тогда как образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ коричневого цвета, что указывает на наличие частиц, содержащих Fe(III) на волокнах люфы. Примечательно, что при нагревании губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ с обратным холодильником в течение 2 часов коричневый цвет постепенно меняется на красновато-коричневый. Такого рода изменение цвета предполагает, что на поверхности люфы происходит трансформация кристаллической структуры, морфологии или количества содержащих Fe(III) частиц.

Морфологию губок из люфы и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ исследовали с помощью микрофотографий FESEM. На рис. 2а можно увидеть, что губки из люфы без покрытия имеют волокнистую текстуру нитей с высокой шероховатостью поверхности. Ожидается, что подобная морфология повысит доступность поверхности для наночастиц, содержащих Fe(III). Более того, в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ наблюдаются прикрепленные к поверхности волокон люфы агрегаты размером около 100 нм (рис. 2б). Агрегаты состоят из мельчайших частиц, соеди-

ненных между собой сторонами. Вероятно, их можно отнести к наночастицам Fe_2O_3 с низкой степенью кристалличности. К тому же, помимо агрегатов, возникающих на поверхности люфы, под волокнами люфы, судя по всему, также находится значительное количество наночастиц. Только при нагреве губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ с обратным холодильником в течение 2 часов были четко видны наночастицы Fe_2O_3 с многогранной формой и размером частиц от 50 до 100 нм (рис. 2в). Выращенные наночастицы по-прежнему находятся в состоянии скопления, но границы зерен легко заметны, что позволяет предположить хорошую степень кристаллизации наночастиц Fe_2O_3 в данном образце.

Кристаллическая структура и фазовый состав губок люфы и образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ охарактеризованы с помощью рентгенограмм (рис. 3). На рентгенограммах губок из люфы показано характерное поведение кристаллов целлюлозы I с четырьмя дифракционными пиками при 15.0, 16.5, 22.8 и 34.5°, что соответствует плоскостям (10), (110), (002) и (023) (пространственная группа $P-2$, JCPDS No. 03-0226). У образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$

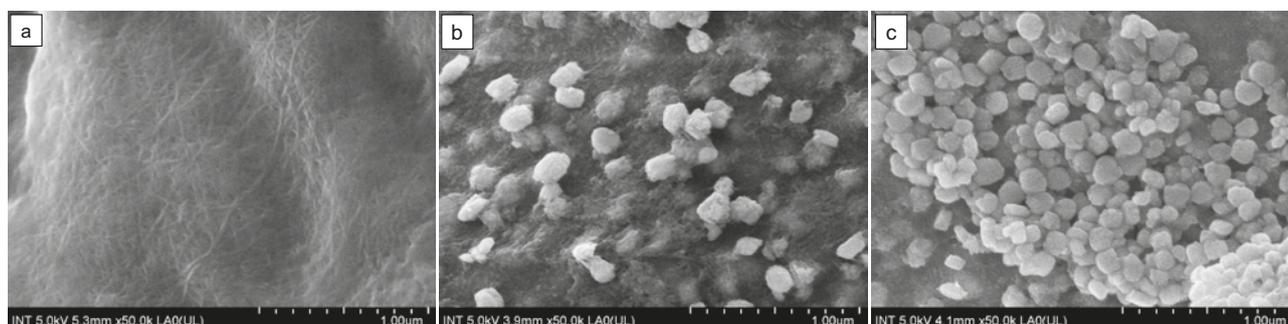


Рис. 2. Микрофотографии губок люфы (а), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ (b) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ (c), полученные с помощью эмиссионной сканирующей электронной микроскопии

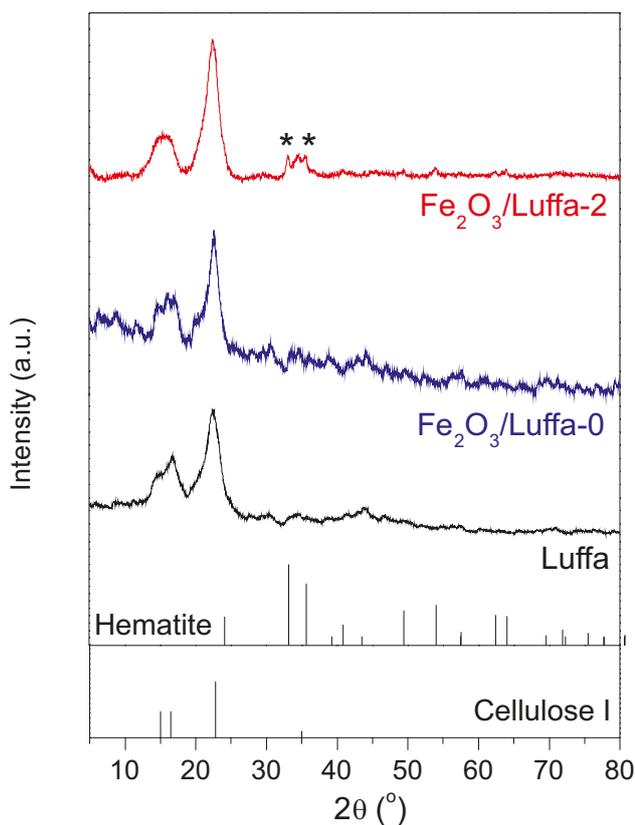


Рис. 3. Рентгенограммы образцов люфы, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$

наблюдались два дополнительных слабовыраженных пика при 33.1° и 35.6° , которые можно сопоставить с плоскостями (104) и (110) гематитовой фазы Fe_2O_3 [17] (пространственная группа $R\text{-}\bar{3}c$, JCPDS № 86-0550). Однако интенсивность этих дифракционных пиков крайне мала, как и соотношение сигнал/шум, что указывает на низкую кристалличность компонента Fe_2O_3 . Дифракционные пики фазы гематита и фазы целлюлозы I на рентгенограмме образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$, напротив, явно имели повышенную интенсивность. Данный результат подтверждает, что простой метод нагрева с обратным холодильником может использоваться для повышения кристалличности как наночастиц Fe_2O_3 , так и целлюлозных волокон, что согласуется с исследованием FESEM.

Таблица 1. Удельная поверхность и содержание Fe на поверхности образцов люфы, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe-content ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Luffa	0.554	
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$	3.241	58.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$	1.820	36.3

Поскольку изменения в морфологии и кристаллической структуре наших каталитических образцов способны повлиять на их удельную поверхность, были проведены опыты по изотермам адсорбции/десорбции азота. По этим изотермам были рассчитаны удельные площади поверхности БЭТ, которые представлены в таблице 1. Как ни удивительно, хотя губки без покрытия обладают высокой шероховатостью поверхности, их удельная поверхность очень ограничена ($0.554 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). При этом удельная поверхность заметно увеличивалась при иммобилизации наночастиц Fe_2O_3 на волокнах люфы. Более того, образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ имеет наибольшую удельную поверхность ($3.241 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), что можно объяснить наличием многочисленных мельчайших частиц на волокнах люфы. У образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ удельная поверхность меньше, что соответствует росту наночастиц Fe_2O_3 .

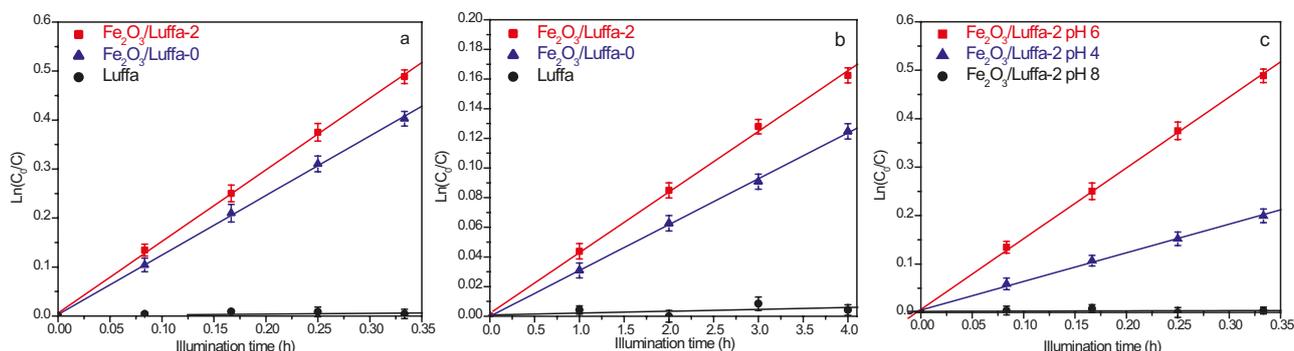
В табл. 1 также представлено содержание Fe, определенное методом ААС, в образцах $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$, что доказывает успешную иммобилизацию частиц, содержащих Fe, на поверхности люфы. Без нагрева с обратным холодильником содержание частиц Fe на волокнах люфы ($58.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) выше, чем в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ ($36.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Подобное изменение подтверждает гипотезу о том, что нагрев с обратным холодильником может поспособствовать выращиванию наночастиц Fe_2O_3 на волокнах люфы, но когда частицы достигают большого размера, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между ними и волокнами постепенно ослабевают, что позволяет удалить определенное количество частиц Fe_2O_3 из волокон в процессе промывания.

3.2. Каталитическая активность

Перед воздействием света адсорбцию MO оценивали в темноте на поверхности плавающих губок. При pH 6 все образцы показали низкий процент адсорбции MO, а разница в емкости адсорбции MO между образцами оказалась незначительной (табл. 2). На рис. 4а и 4б представлены зависящие от времени диаграммы деградации MO на плавающих катализаторах под воздействием УФА-лучей и видимого света соответственно. Было установлено, что концентрация MO остается практически неизменной в течение нескольких часов воздействия УФА-лучей и видимого света при наличии щавелевой кислоты и образца люфы без покрытия, что указывает на незначительность прямого самофотолиза MO и фотока-

Таблица 2. Сравнение процента адсорбции МО и констант скорости деградации МО на плавающих катализаторах в видимом и УФА-лучах при наличии щавелевой кислоты

	Образец				
	Люфа pH 6 9.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ pH 6 11.6	pH 4 14.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ pH 6 10.8	pH 8 3.9
Процент адсорбции МО (%)					
Константа скорости деградации МО k (h^{-1}) при УФА-лучах	Бездействие	1.174	0.591	1.461	Бездействие
Константа скорости деградации МО k (h^{-1}) при видимом свете	Бездействие	0.031		0.041	

**Рис. 4.** График зависимости $\text{Ln}(C_0/C)$ от времени вызванной оксалатом деградации МО на плавающих катализаторах под воздействием УФА-лучей при pH 6 (а); под воздействием видимого света при pH 6 (b); и под воздействием УФА-лучей при различных значениях pH (с). C – концентрация МО (моль·л⁻¹) в момент времени t , C_0 – начальная концентрация МО (моль·л⁻¹)

талитической активности Фентона у люфы. Подобным образом в отсутствие щавелевой кислоты образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ не проявляли никакой активности касательно разложения МО под воздействием УФА-лучей или видимого света. Только при использовании щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов данные образцы проявили перспективные каталитические свойства, вызванные УФА-лучами и видимым светом. Как было установлено, фотодegradация Фентона МО согласуется с кинетической моделью псевдопервого порядка, которая позволяет оценить каталитическую активность образцов по константам кажущейся скорости (табл. 2). Таким образом константы скорости разложения МО на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ всегда оказывались выше, чем на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$, под воздействием как УФА-лучей, так и видимого света, указывая на то, что нагрев с обратным холодильником является важным фактором для улучшения свойств плавающих фотокатализаторов Фентона.

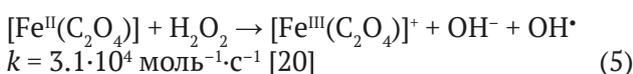
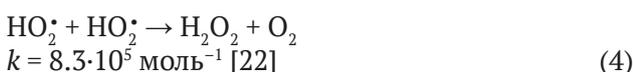
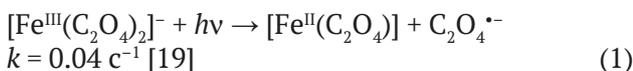
Мы также исследовали влияние исходных значений pH раствора на адсорбцию МО и фото-

каталитическое обесцвечивание Фентона МО на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ с щавелевой кислотой (рис. 4b и табл. 2). В результате адсорбция МО на данном катализаторе проявляла тенденцию к снижению при увеличении pH раствора. Константа скорости разложения МО, напротив, значительно увеличивалась от pH 4 ($k = 0.591 \text{ ч}^{-1}$) до pH 6 ($k = 1.461 \text{ ч}^{-1}$) под воздействием УФА-лучей. Однако при pH 8 деградация МО не наблюдалась. Таким образом, плавающие фотокатализаторы Фентона могут эффективно использоваться при pH, близком к нейтральному, но их производительность снижается при более низких значениях pH и подавляется в щелочной среде.

3.3. Обсуждение

Согласно экспериментальным результатам каталитических опытов, фотокаталитическая деградация Фентона МО протекает успешно на плавающих губках из люфы, когда эти губки покрыты наночастицами Fe_2O_3 и находятся под воздействием света при наличии щавелевой кислоты. Наиболее вероятное объяснение заключается в способности поверхностных частиц Fe(III)

образовывать ферриоксалатные комплексы с ионами оксалата, которые могут возбуждаться под воздействием света, что приводит к ряду следующих реакций [18]:



Образовавшиеся гидроксильные радикалы способны стимулировать успешный процесс дегградации молекул МО благодаря высокой окислительной способности [23]. К тому же для обоснования способности каталитических губок образовывать гидроксильные радикалы были проведены опыты с поглощением, в которых трибутиловый спирт использовался в качестве средства, поглощающего гидроксильные радикалы [24]. Как показано в табл. 3, при постепенном увеличении молярной концентрации трибутилового спирта константа скорости разложения МО на катализаторе Fe₂O₃/Luffa-2 значительно снижается, доказывая, что гидроксильные радикалы играют важную роль в фотокаталитических свойствах Фентона плавающих катализаторов.

На основании вышеописанного механизма и результатах опытов с поглощением поверхностные частицы Fe(III) можно рассматривать как активные центры фото процессов Фентона в присутствии щавелевой кислоты. Также ожидается, что чем сильнее наночастицы Fe₂O₃ иммобилизованы на поверхности волокон люфы, тем выше вероятность комплексообразования ферриоксалата, что усиливает фотокаталитическую активность Фентона. Однако в данной работе катализатор Fe₂O₃/Luffa-2 всегда проявлял наилучшие показатели по сравнению с катализатором Fe₂O₃/Luffa-0 как под воздействием УФА-лучей, так и видимого света, несмотря на то,

что содержание Fe на поверхности Fe₂O₃/Luffa-2, определенное методом ААС, было ниже, чем у Fe₂O₃/Luffa-0. Плавающий катализатор, подготовленный нагревом с обратным холодильником, также показал меньшую удельную поверхность, чем образец Fe₂O₃/Luffa-0. Данные результаты показывают, что существуют и другие факторы, влияющие на каталитические свойства плавающих образцов, помимо содержания Fe и удельной поверхности.

Согласно результатам исследований XRD и FESEM, нагрев с обратным холодильником, используемый при синтезе катализатора, способен повысить кристалличность наночастиц Fe₂O₃ на волокнах люфы, тем самым уменьшая объемные дефекты в решетке гематита. Данный фактор может являться основной причиной для улучшения фотокаталитических свойств Фентона образца Fe₂O₃/Luffa-2. Хотя Fe₂O₃ рассматривался как потенциальный узкозонный фотокатализатор (~2.2 эВ), в литературе его фотокаталитическая активность обычно описывалась как крайне низкая для практического применения в связи с высокой электронно-дырочной рекомбинацией и низкой проводимостью [25, 26]. В нашей работе нам также удалось доказать, что МО не разлагается под действием фотокаталитической активности губок Fe₂O₃/Luffa без щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов. При этом мы полагаем, что фотокаталитические свойства наночастиц α-Fe₂O₃ все-таки способствуют улучшению фотокаталитическим свойств Фентона. Отмечается, что превращение [Fe^{III}(C₂O₄)₂]⁻ в [Fe^{II}(C₂O₄)] (уравнение 1) является самым медленным этапом вызванного оксалатом фотокатализа Фентона, тогда как потребление [Fe^{II}(C₂O₄)] (уравнение 5) происходит довольно быстро, что способно нарушить баланс всего процесса и впоследствии снизить фотоактивность Фентона. Удачно, что благодаря фотокаталитической активности наночастицы Fe₂O₃ могут возбуждаться под воздействием света с образованием электронно-дырочных пар. Так как наночастицы Fe₂O₃ достигли хороших размеров и обладали высокой степенью кристаллизации, для образца Fe₂O₃/Luffa-2 эти фотогенерированные электроны легко переносятся

Таблица 3. Сравнение констант скорости дегградации МО на катализаторе Fe₂O₃/Luffa-2 в УФА лучах с трибутиловым спиртом при различных молярных концентрациях

Опыт с поглощением				
[трибутиловый спирт] (моль·л ⁻¹)	0	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	1.5·10 ⁻³
Константа скорости дегградации МО <i>k</i> (h ⁻¹)	1.461	0.574	0.442	0.350

на поверхность оксида и вступают в реакцию с $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, способствуя регенерации частиц $\text{Fe}(\text{II})$, которые значительно улучшают каталитические свойства. Однако в отсутствие нагрева с обратным холодильником частицы Fe_2O_3 в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ не достигли достаточных размеров, чтобы обладать стабильной структурой для переноса фотогенерированных электронов.

Кроме того, pH реакционного раствора также является еще одним важным фактором, который необходимо учитывать в фотокаталитической системе Фентона. При увеличении pH заряд поверхности нашего катализатора становится менее положительным и более отрицательным, что препятствует адсорбции анионных красителей, таких как молекулы MO. В результате вероятность сближения гидроксильных радикалов с молекулами MO может снижаться. Более того, на основе вышеупомянутого механизма, особенно уравнения 5, ожидается, что присутствие ионов OH^- при основных значениях pH будет препятствовать образованию гидроксильных радикалов. Таким образом объясняется, почему плавающие катализаторы практически неактивны при pH 8. Стоит отметить, что согласно экспериментальным результатам катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ показывает наилучшую работоспособность при pH, близком к нейтральному (pH 6), а не при более кислых значениях pH (pH 4), хотя способность катализатора по адсорбции MO при pH 6 ниже, чем при pH 4. Это может быть связано со слабой кислотностью щавелевой кислоты. В кислой среде щавелевая кислота разлагается с образова-

нием оксалат-ионов, что препятствует образованию ферриоксалатных комплексов на поверхности плавающих катализаторов. В результате их фотокаталитическая эффективность Фентона снижалась.

3.4. Опыты по повторному использованию

Возможность повторного использования катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ оценивалась посредством трех повторных циклов. Поскольку губки держатся на поверхности воды (рис. 5а), после каждого цикла они с легкостью отделялись от раствора, промывались дистиллированной водой и повторно использовались для следующего цикла. Как показано на рис. 5б, константа скорости деградации MO значительно уменьшается с 1.461 ч^{-1} до 0.890 ч^{-1} на втором цикле и незначительно снижается до 0.804 ч^{-1} на третьем цикле. Такого рода снижение фотокаталитической активности Фентона можно объяснить частичной пассивацией поверхности катализатора за счет поглощения продуктов разложения. При этом плавающие катализаторы по-прежнему демонстрируют перспективные свойства касательно деградации MO после двух циклов повторного использования, а также легкость извлекаемости, что сводит к минимуму негативное воздействие наночастиц Fe_2O_3 на окружающую среду.

4. Заключение

В данной работе с помощью простого метода нагревания с осаждением и обратным холодильником нам удалось успешно подготовить плавающие губки $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ в качестве эффективных

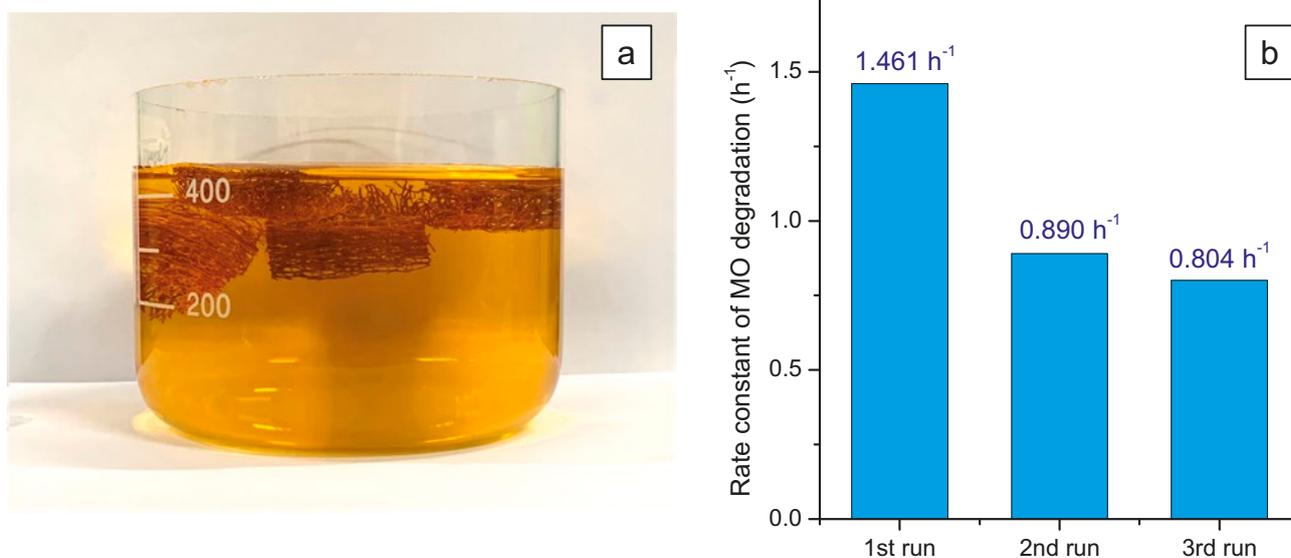


Рис. 5 Цифровая фотография губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$, плавающих на поверхности раствора MO, (а) и деградация MO на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ в трех последовательных опытах (б)

фотокатализаторов Фентона под воздействием оксалата для разложения метилоранжа под действием УФА-лучей и видимого света. Было доказано, что в ходе синтеза процесс нагревания с обратным холодильником повышает кристалличность наночастиц Fe₂O₃ на волокнах люфы, что позволяет улучшить каталитические свойства. Мы также обнаружили, что подобные губки-катализаторы дают наилучшие результаты при pH, близком к нейтральному, поэтому на практике они хорошо подходят для очистки сточных вод. К тому же, поскольку каталитические губки держатся на поверхности воды, их легко отделить от сточных вод и в дальнейшем можно использовать для повторной очистки.

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. Shah M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical & microbiological process. *Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*. 2014;2: 231–242. <https://doi.org/10.12691/ijebb-2-5-4>
2. Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166: 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>
3. Haque M. M., Haque M. A., Mosharaf M. K., Marcus P. K. Decolorization, degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021;28: 793–804. <http://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.11.012>
4. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Sciences*. 2012;4: 22–26. <http://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
5. Akansha K., Chakraborty D., Sachan S. G. Decolorization and degradation of methyl orange by *Bacillus stratosphericus* SCA1007. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2019;18: 101044. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101044>
6. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson, H. The structure and properties of nanoporous anodic oxide films on titanium aluminate. *Condensed Matter and Interphases*. 2019;21(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/724>
7. Xu Z., Zhang M., Wu J., Liang J., Zhou L., Lü B. Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO₂/β-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst. *Water Science & Technology*. 2013;68(10): 2178–2185. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.475>
8. Hassan M. E., Chen Y., Liu G., Zhu D., Cai J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;12: 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.014>
9. Domacena A. M. G., Aquino C. L. E., Balela M. D. L. Photo-Fenton degradation of methyl orange using hematite (α-Fe₂O₃) of various morphologies. *Materials Today: Proceedings*. 2020;22: 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.095>
10. Shaabani A., Nosrati H., Seyyedhamzeh M. Cellulose@Fe₂O₃ nanoparticle composites: magnetically recyclable nanocatalyst for the synthesis of 3-aminoimidazo[1,2-a]pyridines. *Research on Chemical Intermediates*. 2013;41: 3719–3727. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1484-6>
11. Mikenin P., Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S. *Catalysis Communications*. 2016;87: 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.08.038>
12. Bian L., Liu Y., Zhu G., Yan C., Zhang J., Yuan A. Ag@CoFe₂O₄/Fe₂O₃ nanorod arrays on carbon fiber cloth as SERS substrate and photo-Fenton catalyst for detection and degradation of R6G. *Ceramics International*. 2018;44(7): 7580–7587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.172>
13. Mohamad E. R., Haidar Z., Lakiss L., Toufaily J., Frederic T. S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on natural *Luffa cylindrica* fibers for photocatalytic applications. *RSC Advances*. 2013;3: 3438–3445. <https://doi.org/10.1039/C2RA22438K>
14. Feng L., Zhang P., Li J., Han X., Tang S. Facile preparation, characterization, and formaldehyde elimination performance of MnO_x/natural loofah composites. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2020;39(6): e13437. <https://doi.org/10.1002/ep.13437>
15. Annunciato T. R., Sydenstricker T. H. D., Amico S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*. 2005;50: 1340–1346. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.043>
16. Wu M. C., Lin M. P., Chen S. W., Lee P. H., Lic J. H., Su W. F. Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a Ag coated monolayer array of SiO₂

spheres for organic dye detection. *RSC Advances*. 2014;4: 10043. <https://doi.org/10.1039/c3ra45255g>

17. Mittova I. Y., Sladkoptev B. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Kopeychenko E. I., Khoroshikh N. V., Varnachkina I. A. Formation of nanoscale films of the ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) on the monocrystal InP. *Condensed Matter and Interphases*. 2019;21(3): 406–418. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>

18. Huang Y. H., Huang Y. J., Tsai H. C., Chen H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010;41: 699–704. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.012>

19. Duesterberg C. K., Cooper W. J., Waite T. D. Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environmental Science & Technology*. 2005;39: 5052–5058. <https://doi.org/10.1021/es048378a>

20. Mulazzani Q. G., D'Angelantonio M., Venturi M., Hoffman M. Z., Rodgers M. A. J. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. *Journal of Physical Chemistry*. 1986;90: 5347–5352. <https://doi.org/10.1021/j100412a090>

21. Walling C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 1975;8: 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>

22. Sedlak D. L., Hoigné J. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment*. 1993;27: 2173–2185. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90047-3)

23. Wang X., Zhang L. Kinetic study of hydroxyl radical formation in a continuous hydroxyl generation system. *RSC Advances*. 2018;8: 40632. <https://doi.org/10.1039/C8RA08511K>

24. Biswas A., Saha S., Jana N. R. ZnSnO_3 nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants. *ACS Applied Nano Materials*. 2019;2: 1120–1128. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00107>

25. Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1989;48: 161–169. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(89\)87099-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)87099-6)

26. Mishra M., Chun D. M. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2015;498: 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>

Информация об авторах

Куинь Нху Ле Тхи, студентка 4 курса химического факультета Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-8081-5570>
ltqnhu2608@gmail.com

Тхи Куинь Чанг Ли, студентка 3 курса химического факультета Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0009-0000-9659-9414>
lythiquynhtrang02@gmail.com

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>
tienna@hcmue.edu.vn

Куок Тьет Нгуен, к. х. н., Институт прикладного материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-2218-9225>
ngqthiet@yahoo.com

Дэ-Хао Цай, к. х. н., профессор кафедры химической инженерии Национального университета Цинхуа (Синьчжу, Тайвань, Китайская республика)

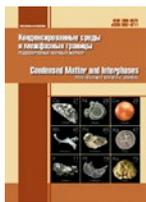
<https://orcid.org/0000-0003-3151-1076>
dhtsai@mx.nthu.edu.tw

Тьен Хоа Ле, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0003-0058-0298>
ltkhoa@hcmus.edu.vn

Поступила в редакцию 16.05.2023; одобрена после рецензирования 29.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.

Перевод на русский язык Стрелетовой Марины Игоревны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 691.175.5/.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810>

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталат-гликоля с различными рисунками 3D-печати

А. С. Леньшин, В. Е. Фролова , С. А. Ивков, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
Университетская площадь, 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы – исследование влияния процесса 3D печати на принтере Hercules Original путем последовательного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными рисунками печати. Рентгенофазовый анализ обнаружил наличие большей упорядоченности полимерных цепей аморфного ПЭТГ в напечатанных образцах, которая происходит при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в процессе 3D-печати. Она проявляется в увеличении на порядок относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в равной степени во всех образцах с пятью различными рисунками печати. При этом данные ИК-спектроскопии обнаруживают сохранение всех внутримолекулярных химических связей полимера.

Близкие значения краевых углов смачивания у всех напечатанных образцов к величине $\theta \approx 50^\circ$, значительно меньшей прямого угла $\theta = 90^\circ$, показывают, что поверхности всех пяти напечатанных образцов ПЭТГ с различными рисунками являются гидрофильными.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат-гликоль ПЭТГ, модельные рисунки 3D-печати, рентгенофазовое состояние, ИК-спектры, смачивание поверхности

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ частично в рамках госзадания для университетов в области научной деятельности, проект № ФЗГУ-2023-006, и Соглашения N 075-15-2021-1351 в части РФА исследований.

Для цитирования: Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А., Домашевская Э. П. Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталат-гликоля с различными рисунками 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 78–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810>

For citation: Lenshin A. S., Frolova V. E., Ivkov S. A., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of polyethylene terephthalate glycol polymer samples with various 3D printing patterns. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 78–87. 10.17308/kcmf.2024.26/11810

✉ Фролова Вера Евгеньевна, e-mail: ternovaya@phys.vsu.ru

© Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А., Домашевская Э. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

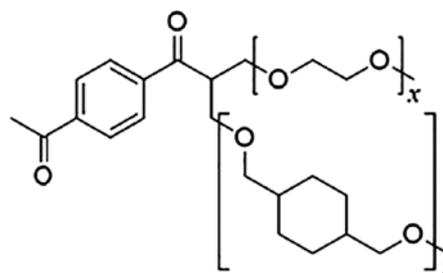
Одной из важнейших задач полупроводниковой микроэлектроники всегда являлось создание высококачественных корпусов для интегральных схем. В настоящее время изготовление качественных и сравнительно недорогих корпусов для интегральных схем из полимеров представляется особенно актуальным.

К таким полимерам в настоящее время относится полиэтилентерефталат-гликоль ПЭТГ (PETG) – высокопрочный, износостойкий материал, обладающий достаточно высокой температурой плавления (230–240 °С), стойкостью к большому числу химических реагентов и ультрафиолету. В совокупности с простотой печати он получил самое широкое применение в аддитивном производстве в виде нитей или гранул [1–4]. Модифицированный на стадии синтеза циклогександиметанолом полиэтилентерефталат ПЭТГ стал популярным материалом для аддитивного производства и используется, в частности, для печати по технологии послойного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) [1]. ПЭТГ представляет собой аморфный термопластичный сополиэфир [2]. Аморфная природа ПЭТГ обусловлена введением в полимерную цепь полукристаллического полиэтилентерефталата циклогексанового фрагмента, стерически затрудняющего кристаллизацию полукристаллического полиэтилентерефталата (ПЭТ). Механические характеристики ПЭТГ аналогичны характеристикам ПЭТ [6], однако ПЭТГ обычно рассматривается как лучший полимер для 3D-печати [7]. Он очень подходит для экструзии, выдувного формования, литья под давлением, а также термоформования [8]. При этом он обладает превосходной химической стойкостью, хорошей прочностью на растяжение и гибкостью [7]. Благодаря аморфной структуре и относительно прочному межслойному соединению изделия, напечатанные из ПЭТГ, проявляют меньшую анизотропию механических свойств по сравнению с другими материалами, изготовленными по технологии FDM [8].

Кроме того, благодаря хорошей биосовместимости он является подходящим материалом для 3D-печати в инженерии костной ткани [9].

Диэлектрические свойства этого материала позволяют активно применять его в электротехнике и электронике при производстве корпусов и элементов электронных устройств [10]. ПЭТГ является идеальным вариантом для изготовления объектов, которые подвергаются постоянным нагрузкам, систематическим ударам или вибрациям.

ПЭТГ представляет собой термопластик и является продуктом поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или её диметилловым эфиром) с химической формулой $(C_{10}H_8O_4)_n$. Структурная формула ПЭТГ [2]:



ПЭТГ представляет собой твёрдое, бесцветное, прозрачное вещество в аморфном состоянии и белое, непрозрачное – в полукристаллическом состоянии. Переходит в прозрачное состояние при нагреве до температуры стеклования (85 °С) и остаётся в нём при резком охлаждении и быстром проходе через «зону кристаллизации». Одним из важных параметров ПЭТГ является характеристическая вязкость, определяемая длиной молекулы полимера. С увеличением вязкости скорость кристаллизации снижается. ПЭТГ поддаётся окрашиванию, металлизации, на него может быть нанесена печать.

Целью работы является исследование влияния процесса 3D-печати образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными модельными рисунками на их микроструктурные свойства и смачиваемость поверхности.

2. Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Образцы для исследования были изготовлены из нити (Filament) полиэтилентерефталат-гликоля ПЭТГ диаметром 1.75 мм на 3D-принтере Hercules Original методом послойного наложения слоев полимера FDM (Fused Deposition Modeling) [1]. Температура экструдера – 260 °С, мощность – 500 Вт. Были напечатаны 5 образцов цилиндрической формы диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Напечатанные образцы отличались рисунками 3D печати (пять модельных типов). На рис. 1 представлены исследуемые типы модельных рисунков.

Наряду с напечатанными образцами исследовался исходный нитевидный образец ПЭТГ, поэтому в следующем разделе статьи будут представлены результаты исследования микроструктурных свойств для шести образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) всех перечисленных выше образцов ПЭТГ проводился на

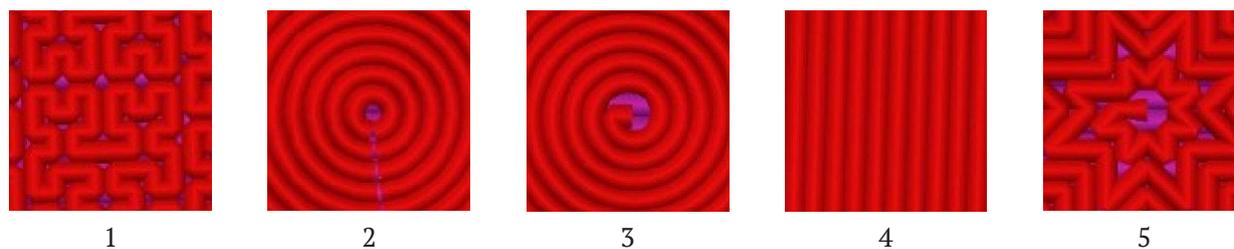


Рис. 1. Пять типов модельных рисунков 3-D печати на образцах из полимера полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ): 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octagram

дифрактометре ДРОН-4.07 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в режиме пошагового сканирования с вращением образца, на медном излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) при высоком напряжении и токе накала анода рентгеновской трубки $U = 29 \text{ кВ}$ и $I = 25 \text{ мА}$.

Измерения малоугловой рентгеновской дифракции образцов проводились в ЦКПНО ВГУ на дифрактометре ARLX'TRA в геометрии параллельного пучка в режиме θ - θ в интервале углов $2\theta = 1$ – 10° на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении при наличии монохроматора.

ИК-спектроскопия является универсальным методом получения информации о молекулярной структуре веществ и позволяет установить характер атомных группировок, природу химических связей и их изменений под действием внешних условий. Любая молекула имеет свой индивидуальный спектр колебаний, поэтому сравнивая моды полученного экспериментального спектра с известными литературными данными можно идентифицировать исследуемое вещество. Исследования молекулярной структуры образцов ПЭТГ проводили на пяти 3D напечатанных образцах с различными модельными рисунками (рис. 1) и исходной нити путем измерения ИК-спектров

пропускания методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) на ИК-Фурье спектрометре Brucker Vertex 70 ЦКПНО ВГУ.

Исследования смачиваемости поверхности плоских напечатанных образцов с различными модельными рисунками 3D-печати (рис. 1) проводили на установке для измерения краевых углов смачивания (рис. 2), которую мы изготовили на 3D-принтере. Установка представляет собой подставку с держателем образца, на которую помещается плоский образец. Сверху установлен каплемер, с помощью которого создаются капли на поверхности образца для измерения краевого угла смачивания. Напротив подставки с исследуемым образцом устанавливается веб-камера, которая выводит изображение капли на экран, и с помощью программы графического редактора Pic-pic измеряется краевой угол смачивания образца ϕ .

Капля жидкости на поверхности твердого тела в зависимости от природы твердого тела, жидкости и среды, в которой она находится, может растекаться полностью или частично и приобрести такой вид, как на рис. 3. Угол ϕ между касательной к поверхности капли и поверхностью



Рис. 2. Установка для измерения краевых углов смачивания

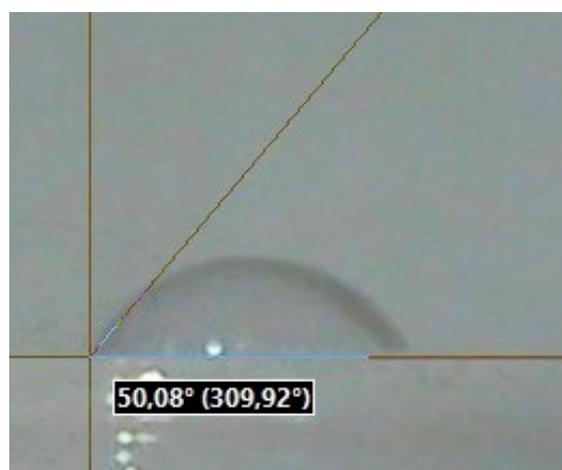


Рис. 3. Краевой угол смачивания ϕ на гидрофильной поверхности

твёрдого тела, отсчитываемый в сторону поверхности капли, называется краевым углом φ [9, 10].

Если капля жидкости полностью или *частично* растекается по поверхности образца и образует с ней острый угол $\varphi < 90^\circ$, как на рис. 3, то жидкость *смачивает* данную поверхность. Смачивают твёрдую поверхность только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного твёрдого тела на границе с воздухом. Поверхности твёрдых тел, смачиваемые водой, называются *гидрофильными*. Поверхности, на которых вода не растекается и образует тупой краевой угол $\varphi > 90^\circ$, называются *гидрофобными*.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенофазовый анализ образцов ПЭТГ

На рис. 4 представлены результаты исследования кристаллического состояния исследуемых образцов с 5-ю различными рисунками 3D-печати, 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octogram, и исходной нити (Filament) рентгенографическими методами в двух интервалах брэгговских углов: малых углов $2\theta = 1-10^\circ$ (верхний рис. 4а) и больших углов $2\theta = 10-90^\circ$ (нижний рис. 4б).

Полученные результаты показывают, что на малых углах все исследуемые образцы не дают

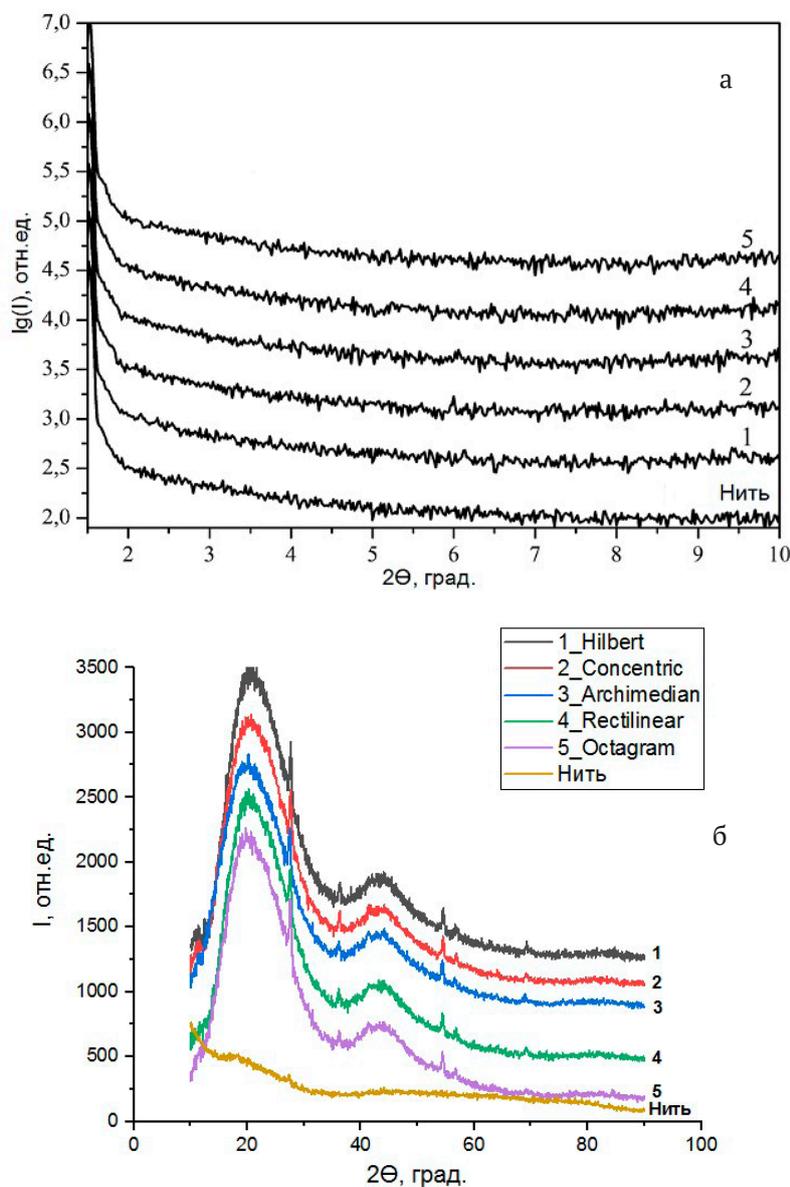


Рис. 4. Дифрактограммы образцов с модельными рисунками 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octogram и исходной нити для 3D-печати (Filament) в двух интервалах брэгговских углов: малых углов $2\theta = 1-10^\circ$ (верхний рис. 4а) и больших углов $2\theta = 10-90^\circ$ (нижний рис. 4б)

никаких отражений (рис. 4а), тогда как в интервале больших углов дифрактограммы всех 5-ти напечатанных образцов с различными рисунками содержат по два широких отражения (гало) от аморфной фазы ПЭТГ с самым интенсивным отражением в области углов $2\theta \approx 15-35^\circ$ и вторым менее интенсивным в области $2\theta \approx 37-55^\circ$ (рис. 4б). На фоне этих широких полос у всех напечатанных пяти образцов появляются узкие дифракционные линии от кристаллической фазы окрашивающего пигмента полимера ПЭТГ [11], которым является диоксид титана TiO_2 тетрагональной структурой рутила [11, 12].

При этом на дифрактограмме исходной нити (6_Filament, рис. 4б) интенсивность первого гало с максимумом $2\theta \approx 20^\circ$ уменьшается на порядок, а второе гало растягивается в два-три раза в шкале 2θ , по сравнению со всеми напечатанными образцами. И на фоне первого гало исходной нити лишь намечается след от одной самой интенсивной линии пигмента TiO_2 (110). Такие отличия дифрактограмм напечатанных образцов от дифрактограммы исходной нити обусловлены большей упорядоченностью при ориентации жестких полимерных цепей аморфного ПЭТГ в напечатанных образцах с различными рисунками, которая происходит в экструдере при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в процессе 3D-печати. Однако следует отметить, что характерная аморфная структура нитевидных образцов ПЭТГ от различных производителей, используемых для 3D-печати, может отличаться степенью упорядочения полимерных цепей, которая отражается на интенсивности первого гало дифрактограмм исходных нитей.

Тем не менее, в работе [11] при исследовании влияния различных скоростей 3D-печати на микроструктуру, морфологию и механические свойства напечатанных образцов размером $20 \times 20 \times 3$ мм, использовали нить ПЭТГ диаметром 1.75 мм производства FUEL INVEST, SE, Prague, Czech Republic, дифрактограмма которой практически не отличалась от дифрактограмм напечатанных образцов с разной скоростью печати и наших образцов с разными рисунками. Однако наблюдаемые на дифрактограмме отличия относительной интенсивности первого гало нашей исходной нити на рис. 4б от исходной нити работы [11] может быть связано с особенностями технологии производителя нитей для 3D-печати.

В табл. 1 приведены значения брэгговских углов 2θ и межплоскостных расстояний d кристаллического пигмента TiO_2 в напечатанных

образцах ПЭТГ, связанных формулой Вульфа-Брэггов:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda,$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Анализ величин межплоскостных расстояний кристаллической фазы пигмента TiO_2 показывает, что их значения, измеряемые в ангстремах $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, являются практически одинаковыми для всех пяти образцов (с точностью до второго знака). Этот факт вместе с сохранением относительных интенсивностей дифракционных линий на фоне неизменных интенсивных гало от аморфной фазы ПЭТГ напечатанных образцов означает, что исходный нитевидный полимер ПЭТГ испытывает одинаковые тепловые и механические воздействия при послойном нанесении экструдером на плоскую поверхность любого рисунка из пяти исследованных.

3.2. ИК-спектры образцов ПЭТГ

ИК-спектроскопия – неразрушающий оптический метод, используемый для решения конкретных задач, включая определение фундаментальных характеристик молекулы, количественный анализ известных фаз в веществе, идентификацию химических соединений и выяснение их структуры. Этот оптический метод основан на измерении интенсивности инфракрасного (ИК) излучения, поглощаемого или отражаемого определенным материалом, которое связано с колебательными и вращательными колебаниями фрагментов молекул и проявляется в распределении интенсивности в полосах поглощения в зависимости от длины волны (λ) или ее обратной величины, которая известна как волновое число (ν).

На рис. 5 представлены ИК-спектры пропускания для исходной нити и пяти изготовленных 3D-печатью образцов с различными модельными рисунками из полимера ПЭТГ.

В табл. 2 представлены моды колебаний ИК-спектров для всех шести образцов. В последней колонке таблицы приведены для сравнения полосы поглощения полимера полиэтилентерефталата ПЭТиз работы [15].

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что волновые числа и относительные интенсивности мод колебаний всех пяти напечатанных образцов с различными рисунками имеют практически одинаковые значения и совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных мод исходной нити ПЭТГ, используемой при 3D-печати образцов,

Таблица 1. Значения брэгговских углов 2θ и межплоскостных расстояний d (Å) кристаллической фазы пигмента TiO_2 в напечатанных образцах ПЭТГ с различными модельными рисунками

Образец ПЭТГ с модельным рисунком	2θ , (°)	d (Å)	Идентификация фазы рутила d_{hkl} TiO_2 [11]
1_Hilbert	27.70	3.222	3.247 (110)
	36.50	2.464	2.487 (101)
	54.65	1.681	1.687 (211)
	56.65	1.628	1.623 (220)
	69.40	1.356	1.359 (301)
2_Concentric	28.0	3.201	3.247 (110)
	36.15	2.489	2.487 (101)
	54.65	1.681	1.687 (211)
	56.85	1.621	1.623 (220)
	69.35	1.356	1.359 (301)
3_Archimedian	27.30	3.269	3.247 (110)
	36.0	2.497	2.487 (101)
	54.50	1.685	1.687 (211)
	56.80	1.621	1.623 (220)
	69.05	1.360	1.359 (301)
4_Rectilinear	27.45	3.256	3.247 (110)
	36.25	2.481	2.487 (101)
	54.55	1,685	1.687 (211)
	56.55	1.628	1.623 (220)
	69.25	1.358	1.359 (301)
5_Octilinear	27.65	3.229	3.247 (110)
	36.05	2.497	2.487 (101)
	54.65	1.681	1.687 (211)
	56.75	1.624	1.623 (220)
	69.55	1.353	1.359 (301)

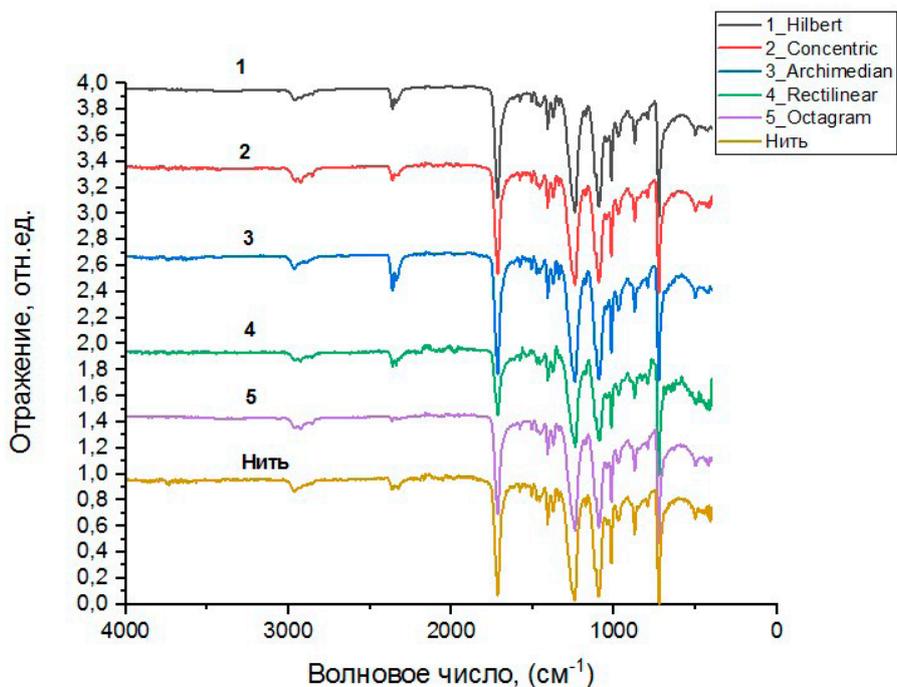


Рис. 5. ИК-спектры пропускания для исходного образца нити PETG и пяти образцов с различными модельными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ

Таблица 2. Моды колебаний ИК-спектров исходной нити и образцов полимера ПЭТГ с различными модельными рисунками 3D-печати в сравнении с литературными данными для ПЭТ [15]

Идентификация мод колебаний	Моды колебаний образцов ПЭТГ, см ⁻¹						
	Исходная нить	1_Hilbert	2_Concentric	3_Archimedian	4_Rectilinear	5_Octagram	Моды ПЭТ[15]
Взаимодействие полярных сложноэфирных групп с бензольными кольцами	723	723	723	725	723	723	712
Колебания соседних ароматических протонов в <i>para</i> -замещенных ароматических кольцах	792	790 1978	791 1965	797 1965	791 1975	795 1987	795 1960
1,2,4,5-тетразамещенные бензольные кольца	871 972	875 974	872 968	876 968	874 975	872 972	872 972
Метиленовая группа и колебания сложноэфирной связи С-О	1043 1093	1043 1093	1043 1094	1047 1096	1045 1092	1043 1094	1050 1096
Терефталатная группа (ООСС ₆ H ₄ -НСОО)	– 1238	1112 1244	1114 1244	– 1234	1116 1238	1116 1240	1124 1240
Валентные колебания С-О в С-О-Н фрагменте этиленгликоля идеформационные колебания этого сегмента	1406 1460	1407 1454	1408 1458	1406 1458	1406 1458	1407 1454	1410 1453
Валентные колебания С=C связей в ароматическом кольце	1504 1575	1506 1577	1506 1577	1535 1574	1502 1578	1502 1576	1504 1577
Валентные колебания С=О связей в карбонильной группе	1716	1714	1713	1716	1717	1717	1730
Симметричное растяжение связи С-Н	2918 2952	2922 2964 3068	– 2954 3051	2932 2955 –	2928 2966 3049	2922 2961 3060	2908 2969 3054

и литературными данными для мод полимера ПЭТ [13]. Это означает, что внутримолекулярные химические связи полимера ПЭТГ не подвержены механическим и тепловым воздействиям в процессе 3D-печати. Эти воздействия оказывают влияние только на степень упорядочения полимерных цепей и проявляются в изменении относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в напечатанных образцах по сравнению с исходной нитью, наблюдаемые на рис. 4б.

3.3. Смачиваемость поверхности напечатанных образцов с различными модельными рисунками

Смачиваемость поверхности твердого тела является проявлением межмолекулярного вза-

имодействия на границе соприкосновения трех фаз: твердого тела, жидкости и газа, выражающееся в растекании жидкости на поверхности твердого тела. Поскольку измерение краевого угла смачивания поверхности проводится только на плоских образцах, то в данном разделе приведены результаты исследования смачиваемости только для пяти напечатанных образцов. На рис. 6 представлены изображения на экране установки для измерения краевого угла смачивания капель на поверхности пяти образцов с различными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ.

Измерения краевых углов смачивания проводилось в пяти точках каждого образца, и в табл. 3 приведены средние значения этих углов.

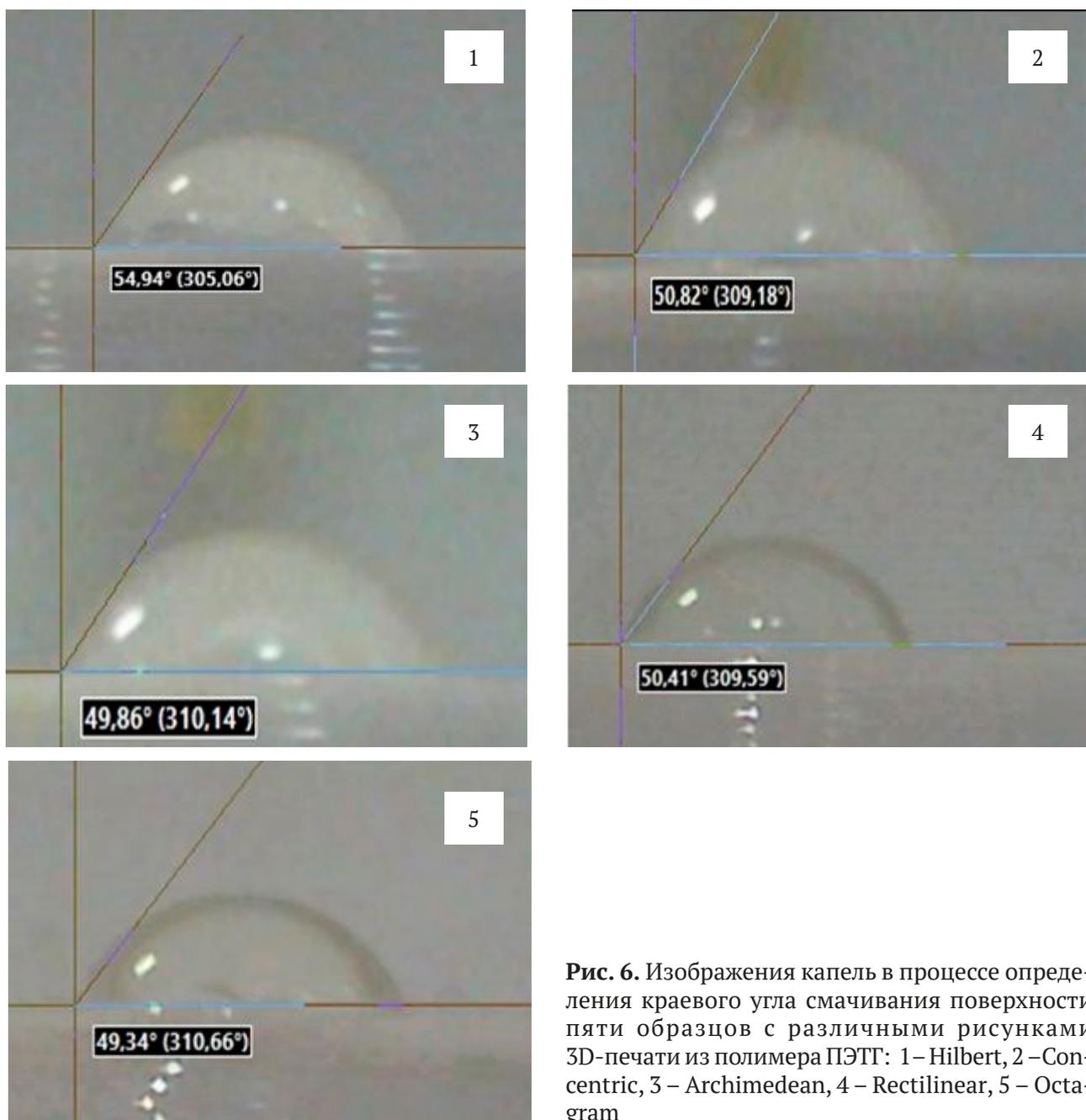


Рис. 6. Изображения капель в процессе определения краевого угла смачивания поверхности пяти образцов с различными рисунками 3D-печати из полимера ПЭТГ: 1 – Hilbert, 2 – Concentric, 3 – Archimedean, 4 – Rectilinear, 5 – Octagram

Таблица 3. Средние значения краевых углов смачивания на поверхности образцов из полимера ПЭТГ (PETG) с разными рисунками 3D-печати

Тип модельного рисунка при 3D-печати образца	Среднее значение краевого угла смачивания ϕ , град
1_Hilbert	52.84
2_Concentric	50.55
3_Archimedean	49.54
4_Rectilinear	50.10
5_Octagram	50.03

Сравнительный анализ величин краевых углов смачивания показывает, что все они лишь немного отклоняются от угла $\phi \approx 50^\circ$. И только один образец с рисунком 1_Hilbert показывает среднее значение угла смачивания $\phi = 52.84^\circ$, незначительно превосходящее соответствующие значения у образцов с другими рисунками на один-два градуса, т. е. на величину в пределах точности определения краевого угла смачивания.

Однако же результат большого отклонения среднего значения угла смачивания $\phi \approx 50^\circ$ для

всех пяти образцов по отношению к прямому углу 90° показывает, что поверхности всех напечатанных образцов с различными рисунками являются гидрофильными, т. е. смачиваемыми.

А поскольку смачиваемость поверхности твердого тела является проявлением межмолекулярных взаимодействий на границе соприкосновения жидкости с поверхностью твердого тела, то следует предположить, что одним из механизмов такого взаимодействия может быть участие полярных сложноэфирных групп полимера ПЭТГ в образовании на поверхности всех пяти образцов водородных связей с молекулами воды, проводящему к значительному понижению краевых углов смачивания относительно 90° .

4. Заключение

Полученные результаты при исследовании влияния процесса 3D-печати путем последовательного наложения слоев полимера способом FDM (Fused Deposition Modeling) на 3D-принтере Hercules Original при температуре экструдера 260°C и мощности 500 Вт на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТГ) с различными рисунками методами РФА, ИК-спектроскопии и измерения краевого угла смачивания, показали, что:

– отличия дифрактограмм напечатанных образцов от дифрактограммы исходной нити обусловлены большей упорядоченностью полимерных цепей аморфного ПЭТГ в образцах с различными рисунками, которая происходит при тепловом и механическом воздействиях на исходный нитевидный образец в экструдере при 3D-печати и проявляются в увеличении на порядок относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера ПЭТГ в напечатанных образцах по сравнению с исходной нитью;

– при этом внутримолекулярные химические связи полимера ПЭТГ не подвержены таким воздействиям процесса 3D-печати, и поэтому волновые числа и относительные интенсивности мод колебаний всех пяти напечатанных образцов с различными рисунками имеют практически одинаковые значения и совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных мод исходной нити ПЭТГ, используемой при 3D-печати образцов;

– близкие значения краевых углов смачивания капли воды у всех напечатанных образцов к величине $\varphi \approx 50^\circ$, значительно меньше прямого угла $\theta = 90^\circ$, показывают, что поверхности всех

пяти напечатанных образцов ПЭТГ с различными рисунками являются гидрофильными;

– одним из механизмов межмолекулярного взаимодействия на границе соприкосновения капли воды с поверхностью напечатанных образцов может быть участие полярных сложноэфирных групп полимера ПЭТГ в образовании на поверхности всех пяти образцов водородных связей с молекулами воды, проводящему к значительному понижению краевых углов смачивания относительно 90° .

Таким образом, по результатам нашего исследования ПЭТГ зарекомендовал себя как материал, подходящий для 3D-печати с помощью распространенной модели принтера. При этом 3D-печать вызывает статистически значимую ориентацию полимерных цепей в аморфном материале ПЭТГ, одинаковую для всех пяти рисунков, в результате молекулярного выравнивания, вызванного экструзией, без разрушения внутримолекулярных химических связей полимера.

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. Vidakis N., Petousis M., Velidakis E., Lieb-scher M., Mechtcherine V., Tzounis L. On the strain rate sensitivity of fused filament fabrication (FFF) processed PLA, ABS, PETG, PA6, and PP thermoplastic polymers. *Polymers*. 2022;12: 2924. <https://doi.org/10.3390/polym12122924>
2. Silva A. L., Salvador G. M. da S., Castro S. V. F., Carvalho N. M. F., Munoz R. A. A. 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 684256. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256>
3. Vidakis N., Petousis M., Tzounis L., ... Mountakis N. Sustainable additive manufacturing: mechanical response of polyethylene terephthalate glycol over multiple recycling processes. *Materials*. 2021;14: 1162. <https://doi.org/10.3390/ma14051162>
4. Гордеев Е. Г., Анаников В. П. Общедоступные технологии 3D-печати в химии, биохимии и фармацевтике: приложения, материалы, перспективы. *Успехи химии*. 2020;89(12): 1507–1561. <https://doi.org/10.1070/RCR4980>

5. Bex G. J. P., Ingenhut B. L. J., Cate T., Sezen M., Ozkoc G. Sustainable approach to produce 3D-printed continuous carbon fiber composites: A comparison of virgin and recycled PETG. *Polymer Composites*. 2021;42: 4253–4264. <https://doi.org/10.1002/pc.26143>
6. Schneevogt H., Stelzner K., Yilmaz B., Abali B. E., Klunker A., Völlmecke C. Sustainability in additive manufacturing: exploring the mechanical potential of recycled PET filaments. *Composites and Advanced Materials*. 2021;30: 263498. <https://doi.org/10.1177/26349833211000063>
7. Latko-Duralek P., Dydek K., Boczkowska A. Thermal, rheological and mechanical properties of PETG/rPETG blends. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019;27(11): 2600–2606. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01544-6>
8. Dolzyk G., Jung S. Tensile and fatigue analysis of 3D-printed polyethylene terephthalate glycol. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2019;19: 511. <https://doi.org/10.1007/s11668-019-00631-z>
9. Hassan M. H., Omar A. M., Daskalakis E., ... B'artolo P. The potential of polyethylene terephthalate glycol as biomaterial for bone tissue engineering. *Polymers*. 2020;12: 3045. <https://doi.org/10.3390/polym12123045>
10. Соболев Д. И., Проявин М. Д., Паршин В. В., Белоусов В. И., Рябов А. В. Широкополосные окна для СВЧ-излучения с малым отражением, изготовленные при помощи 3D-печати. *X Всероссийская научно-техническая конференция "Электроника и микроэлектроника СВЧ". Сборник докладов. Санкт-Петербург. 31 мая – 4 июня 2021 г.* СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; с. 52.
11. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. *Вестник БНТУ*. 2006;1: 38. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21398120>
12. Елесина В. В. *Краевой угол смачивания. Методические рекомендации*. Издательство Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова. 2019. 22 с.
13. Loskot J., Jezbera D., Bušovský D., ... Zubko M. Influence of print speed on the microstructure, morphology, and mechanical properties of 3D-printed PETG products. *Polymer Testing*. 2023;123: 108055. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108055>
14. ICDD Card: 04-003-0648 tetragonal TiO₂.
15. Pereira A. P. dos S., da Silva M. H. P., Júnior É. P. L., Paula A. dos S., Tommasini F. J. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research*. 2017;20(suppl 2): 411–420. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0734>

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

Фролова Вера Евгеньевна, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-2880-8958>
ternovaya@phys.vsu.ru

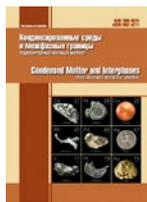
Ивков Сергей Александрович, к. ф.-м. н., старший электроник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>
ivkov@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 27.10.2023; одобрена после рецензирования 18.11.2023; принята к публикации 25.12.2023; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11811>

Исследование электронной структуры и оптоэлектронных свойств 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида

Д. М. Маманд¹, Д. М. Азиз², Х. М. Квадр^{1✉}

¹Университет Рапарин, Колледж естественных наук, кафедра физики, Сулеймания, Ирак

²Университет Рапарин, Колледж естественных наук, кафедра химии, Сулеймания, Ирак

Аннотация

Изучены молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в различных концентрациях в диметилсульфоксиде (ДМСО). Определены ширина запрещенной зоны, координаты Тауца, показатели преломления, оптические и электрические свойства, диэлектрическая проницаемость при различных температурах. Показатель преломления рассчитывался по простой модели, основанной на данных о ширине запрещенной зоны, и сравнивался с экспериментальными значениями. Оптические свойства материалов изучались с учетом отражения и потерь на отражение на плазменных частотах, поскольку данные показатели имеют существенное значение. Расчеты проводились с использованием программы Gaussian гибридным методом функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p). Рассчитаны параметры химической активности и селективности, в том числе НОМО-LUMO, глобальная жесткость, мягкость, электроотрицательность, электрофильность, нуклеофильность, химический потенциал, ширина запрещенной зоны и сродство к электрону. Для оптимизации геометрии титальной молекулы использовали гибридный метод функционала плотности (B3LYP).

Ключевые слова: оптоэлектроника, УФ-спектроскопия, НОМО-LUMO, теория функционала плотности

Для цитирования: Маманд Д. М., Азиз Д. М., Квадр Х. М. Исследование электронной структуры и оптоэлектронных свойств 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 88–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11811>

For citation: Mamand D. M., Aziz D. M., Qadr H. M. An investigation of the electronic structure and optoelectronic properties of 4-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-N-(thiazol-2-yl) benzene sulfonamide. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 88–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11811>

✉ Квадр Хива Мохаммад, e-mail: hiwa.physics@uor.edu.krd

© Маманд Д. М., Азиз Д. М., Квадр Х. М., 2024



1. Введение

При изготовлении электронных устройств возможно применение разнообразных биоразлагаемых материалов. Данные об оптоэлектронных свойствах таких биоматериалов, а именно энергетических диаграммах и ширине запрещенных зон, получают методом оптической абсорбционной спектроскопии [1–3]. Ширина запрещенной зоны большинства биоматериалов превышает 2.5 эВ. Например, в научной литературе описаны такие биоматериалы, как желатин, глицерин и фибриноген, ширина запрещенной зоны которых составляет 3, 3.54 и 3.02 эВ соответственно [4–7]. У полупроводниковых материалов ширина запрещенной зоны лежит в пределах от 1 до 1.5 эВ. Наиболее типичными примерами подобных классических проводников является арсенид галлия и кремний [8]. Широкозонные (WBG) полупроводники, для которых характерна запрещенная зона в пределах от 2 до 4 эВ, обладают особыми свойствами, позволяющими устройствам работать при более высоких напряжениях, частотах и температурах по сравнению с обычными полупроводниками [9, 10]. При изучении оптоэлектронных свойств материалов основными параметрами являются ширина запрещенной зоны, координаты Тауца, показатель преломления, пропускание света молекулами и диэлектрические свойства [11, 12]. Показатель преломления описывает оптические свойства материала и характеризует относительную скорость света в нем. Значение показателя преломления зависит от кристаллической структуры и плотности материала. Таким образом, он дает представление о физических и химических характеристиках материала [13, 14]. Показатель преломления важен для различных областей применения, например, для фармацевтической промышленности. Настоящее исследование посвящено теоретическому и экспериментальному исследованию молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в диметилсульфоксиде (ДМСО). Цель исследования состоит в определении сферы применения новой синтезированной молекулы путем определения ее физико-химических свойств, в частности, свойств сольватации, характеризующих взаимодействие вещества с различными средами, а также внутренней химической активности [15–18]. В последнее время широко исследуются физико-химические характеристики лекарственных препаратов, поскольку они влияют на способность химическо-

го соединения вызывать фармакологический и терапевтический эффект. Действие и чувствительность лекарственного препарата зависят от таких физико-химических свойств, как нейтрализация, хелатирование, окисление и внеклеточные реакции [19, 20]. Благодаря достижениям фотоники в различных областях, например, в области оптической связи, хранения данных и обработки изображений, в последние годы существенно возрос интерес к исследованиям нелинейно-оптических эффектов в разнообразных веществах [21].

Основной целью данного исследования является всестороннее изучение физико-химических и оптоэлектронных свойств новой синтезированной молекулы с полностью оптимизированной геометрической структурой (см. рис. 1 и 2) [22]. Для определения электронной структуры и ряда количественных химических параметров использовались количественные расчеты на основе теории функциональной плотности (DFT).

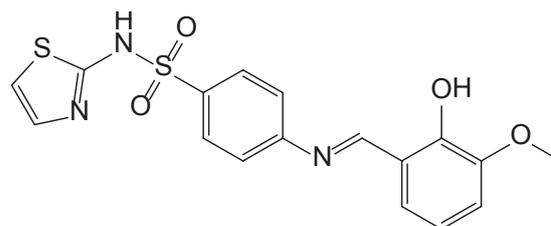


Рис. 1. Химическая структура 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида

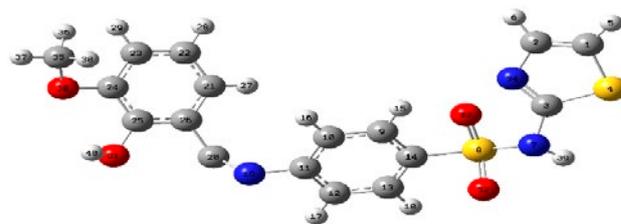


Рис. 2. Оптимизированная структура

2. УФ-спектроскопия

УФ-спектроскопия является одним из наиболее информативных и простых оптических методов исследования оптических и электрических свойств наноматериалов. Этот метод был использован в многочисленных исследованиях для определения поведения разнообразных наноматериалов, от полимеров и органических светоизлучающих материалов до комбинаций органических материалов и неорганических полупроводников [23, 24]. Отраженные спект-

ры, полученные с помощью этого метода, дают представление о фундаментальных электронных свойствах исследуемых образцов. Ширина запрещенной зоны является важным параметром, позволяющими определять различные оптические свойства соединений, например, показатель преломления, угловая частота рассеяния, электроотрицательность и диэлектрическая проницаемость. Этот параметр позволил создавать новые полупроводниковые приборы, например, 2D электронный газ и светодиоды [25]. Примечательно, что в последнее время ширина запрещенной зоны считается важным параметром не только в области передовых полупроводниковых технологий, но и в области производства современного строительного оборудования. Она также лежит в основе передовой технологии, позволяющей создавать новые инновационные приборы, например батареи большой емкости и сверхэффективные солнечные элементы [25]. В случае встроенных электрических полей эта методика имеет важное значение для ионизации дырок из глубоких акцепторных примесей. Ионизационному процессу способствует несбалансированный поляризационный заряд, коррелирующий с градиентным слоем, что позволяет создавать электрические поля. 4-((2-гидрокси-

3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамид и материалы на его основе можно наносить на любые полупроводниковые кристаллы с достаточной пьезоэлектрической поляризацией и сильным спонтанным излучением. Благодаря этим свойствам они являются универсальными материалами для широкого применения в области наноэлектроники и современных полупроводниковых приборов.

Установлено, что поглощение света при заданной частоте прямо пропорционально концентрации молекул (см. табл. 1). Более подробно эта зависимость показана на рис. 3, из которого видно, что увеличение поглощения энергии фотонов приводит к изменению концентрации, а также длины пути. Начальная концентрация раствора является самой высокой, поэтому при прохождении через среду падающий свет взаимодействует с большим количеством молекул. Следовательно, более высокая концентрация приводит к более сильному поглощению света и указывает на присутствие большего количества молекул в растворе. В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера поглощение и концентрация прямо пропорциональны. Таким образом, увеличение начальной концентрации приводит к увеличению поглощения.

Таблица 1. Максимальное поглощение 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО при различных концентрациях и температурах

Концентрация (мг/л)	Температура 303.15 К			Температура 313.15 К		
	1.026	0.513	0.2565	1.026	0.513	0.2565
λ_{max} (нм)	362	331	328	362	353	325.32
Ширина запрещенной зоны (эВ)	3.425	3.746	3.78	3.425	3.512	3.811

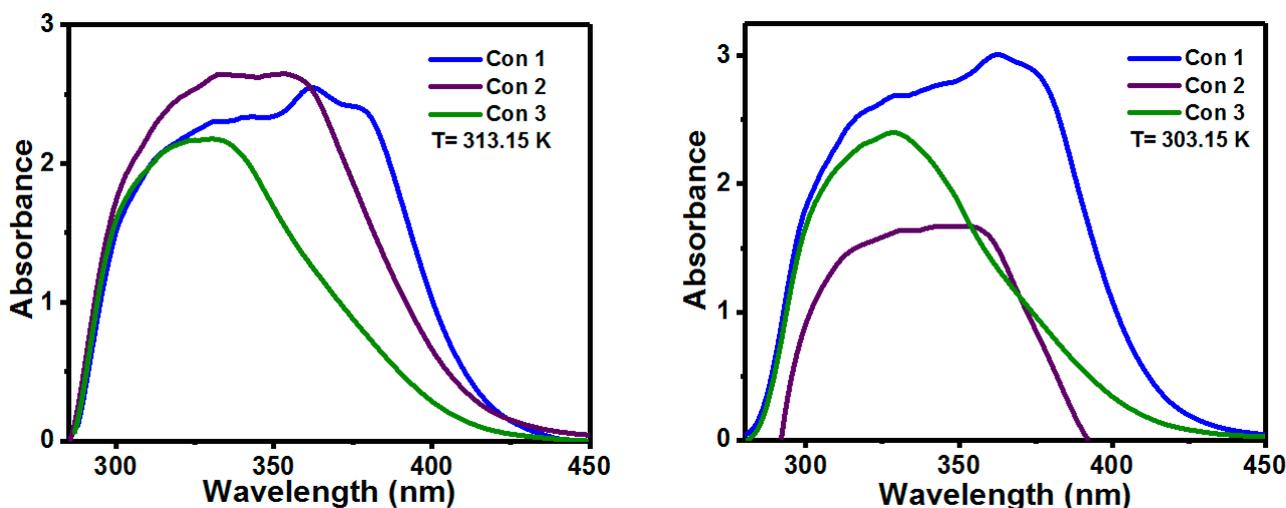


Рис. 3. УФ-спектр 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО при различных температурах

Однако для второй концентрации характерно более низкое поглощение. Это отклонение можно объяснить разбавлением раствора, а, следовательно, снижением начальной концентрации. По мере разбавления раствора количество молекул, доступных для взаимодействия со светом, уменьшается, что приводит к пропорциональному уменьшению поглощения. Это наблюдение согласуется с законом Бугера–Ламберта–Бера и указывает на непосредственную взаимосвязь между поглощением и концентрацией. Таким образом, в настоящем исследовании снижение поглощения при второй концентрации связано с разбавлением раствора вследствие пропорционального снижения концентрации.

Оптические и электрические характеристики широкозонных и узкозонных полупроводников существенно отличаются. Молекула 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида обладает широкой запрещенной зоной, превышающей 3 эВ. Широкозонные полупроводники (WBGS) характеризуются более широкой запрещенной зоной по сравнению с классическими полупроводниками. При этом ширина запрещенной зоны последних находится в диапазоне 1–1.5 эВ (например, у германия и кремния), в то время как у последних она лежит в пределах от 2 до 4 эВ. Как правило, WBGS обладают электронными характеристиками, представляющими нечто среднее между характеристиками, свойственными для изоляторов и классических полупроводников. Благодаря своим отличительным свойствам WBGS подходят для широкого спектра применений. При этом приборы с широкозонными полупроводниками могут работать при существенно более высоких напряжениях, частотах и температурах примерно до 300 °С. Это превосходит эксплуатационные пределы классических полупроводниковых материалов, таких как кремний и арсенид галлия. Материалы с широкозонными полупроводниками используются при изготовлении разнообразных приборов, например, радаров, радиочастотных устройств, лазеров и светодиодов, поскольку благодаря повышенной термической стабильности широкозонные полупроводники позволяют таким устройствам функционировать в нормальном режиме в условиях более высокой мощности [26–28]. В электронных спектрах 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида присутствуют две различные полосы. Первая полоса, расположенная при $\lambda_{\max} = 300$ –

312 нм, связана с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом в ароматической системе фенильной группы. Вторая полоса, расположенная при $\lambda_{\max} = 430$ –460 нм, связана с хромофорной группой C=N этих соединений (см. табл. 1). УФ-видимые спектры этого соединения исследовали при различных температурах в диметилсульфоксиде (ДМСО). На рис. 3 показаны УФ-спектры исследуемого соединения при различных температурах. При комнатной температуре выбранное соединение демонстрирует два поглощения в диапазоне 300–600 нм, в частности, при 393 нм для енол-иминной формы и при 453 нм для кето-аминной формы. При охлаждении раствора до 15 °С происходит изменение цвета с оранжевого на желтый, сопровождающееся исчезновением полосы поглощения при 453 нм для кето-формы в УФ-видимых спектрах. При повторном нагревании раствора снова появляется полоса поглощения для кето-формы. Это поведение указывает на существование кето-енольного равновесия, при этом это равновесие зависит от температуры.

Целью настоящего исследования является изучение оптоэлектронных свойств молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида, представляющей особый интерес вследствие ее отличительных оптических характеристик. Ширину запрещенной зоны данной молекулы определяли с помощью расчетов на основе УФ-спектроскопии (см. рис. 2 и 3). При различных концентрациях и температурах в УФ-спектрах наблюдается сингулярный пик (см. табл. 1). Широкая запрещенная зона в данном диапазоне представляет особый интерес для применения в оптоэлектронных устройствах и прозрачных электродах из проводящих оксидов в солнечных элементах. В этом контексте ширина запрещенной зоны имеет принципиально важное значение для извлечения фотогенерируемых носителей в солнечных элементах. При этом в центре внимания – прозрачные проводящие оксидные полупроводники, особенно с плавно изменяющейся шириной запрещенной зоны [29]. Возможность настройки ширины запрещенной зоны за счет непрерывного и независимого манипулирования свойствами дырок и электронов делает такие проводники еще более универсальными. Определение ширины запрещенной зоны является необходимым условием при изготовлении устройств и имеет важное значение для определения их оптических характеристик. Определение ширины запрещенной зоны молекулы 4-((2-гидрокси-

3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида и возможность ее настройки открывают новые перспективы для развития оптоэлектронных технологий, в частности инновационных разработок в области солнечных элементов и сопутствующих устройств.

3. Расчеты по методу Тауца

Коэффициент поглощения (α) по отношению к энергии фотонов ($h\nu$) характеризует светопоглощающие свойства полупроводниковых материалов. Этот коэффициент облегчает вычисление как оптической ширины запрещенной зоны (E_g), так и ширины запрещенной зоны, связанной с оптическими переходами в полупроводниках. Такой подход, позволяющий определить ключевые параметры, важные для понимания реакции полупроводника на поглощение света, также дает понимание об оптических свойствах полупроводника и облегчает расчет оптической ширины запрещенной зоны E_g [30].

$$(\alpha h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^m. \quad (1)$$

Здесь A^* – константа, а m – параметр, связанный с характеристикой запрещенных зон на основе типа измерения. При этом для оптических переходов должно соблюдаться условие сохранения квазиимпульса и энергии. В физике полупроводников выделяют два типа полупроводников в зависимости от ширины запрещенной зоны: прямозонные полупроводники и непрямозонные полупроводники. Для валентной зоны и зоны проводимости характерно максимальное энергетическое состояние, а для зоны

Бриллюэна – минимальное энергетическое состояние. Последняя определяется, как правило, квазиимпульсом [31]. Если квазиимпульс электронов или дырок отличается в зоне проводимости и в валентной зоне, речь идет о непрямозонном переходе. Тип запрещенной зоны для 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида определялся путем сопоставления ширины запрещенной зоны в УФ и видимом диапазоне по методу Тауца, которое показало что для данного соединения характерна непрямая запрещенная зона. Параметр m , зависящий от типа ширины запрещенной зоны полупроводника, может принимать четыре разных значения: $3/2$ – запрещенный переход, 3 – запрещенный непрямой переход, 2 – непрямой разрешенный переход [32]:

$$(\alpha h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^2. \quad (2)$$

Ширину запрещенной зоны можно определять различными способами, в том числе методом Тауца, по первой производной полосы поглощения и спектрам отражения. Для молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида метод Тауца является наиболее эффективным методом расчета ширины запрещенной зоны (E_g). Значения E_g , полученные методом Тауца, согласуются со значениями, полученными на основе УФ-видимых спектров. В частности, по методу Тауца E_g составляет: 3.03, 3.18, 3.23 эВ при одном наборе условий и 3.02, 3.15, 3.16 эВ при другом наборе условий, соответствующих температурам 30 и 40 °C (см. рис. 4).

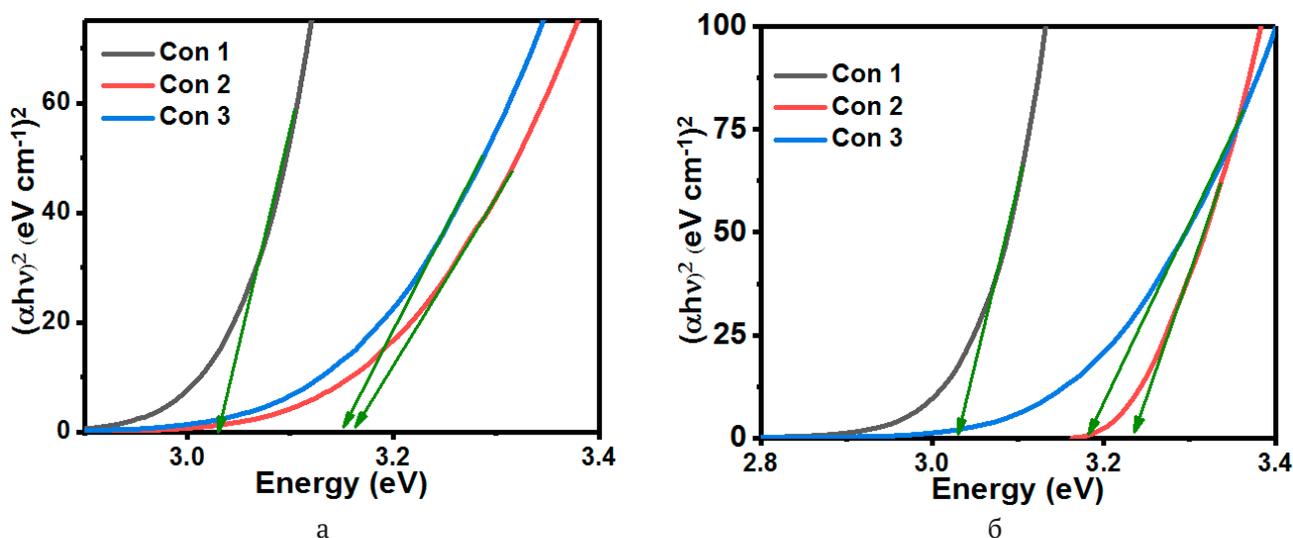


Рис. 4. График Тауца для 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО (а) при 303,15 К и (б) при 313,15 К

3.1. Показатель преломления

Показатель преломления полупроводниковых материалов имеет большое значение для определения ряда параметров, в том числе электроотрицательности, ширины запрещенной зоны, электро- и фотопроводимости, а также диэлектрической проницаемости. От показателя преломления зависит производительность приборов. Таким образом, показатель преломления – важная характеристика для оптоэлектроники. Показатель преломления, обозначенный как n , можно найти из следующего выражения [33]:

$$n = \left\{ \left[\frac{4R}{(R-1)^2} - k^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{R+1}{R-1} \right\}. \quad (3)$$

В основе характеристики оптических и электрических свойств полупроводниковых материалов лежат два ключевых параметра: ширина запрещенной зоны и показатель преломления. Показатель преломления (n) является мерой прозрачности, а ширина запрещенной зоны (E_g) определяется пороговым значением поглощения. Соотношение между E_g и n представлены рядом формул: Мосса, Равиндры, Херве–Вандамма, а также Редди и Кумара–Синга. Полуэмпирические корреляции, установленные Моссом еще в 1950-х годах, были предметом интенсивного изучения в последующие годы. Эти соотношения играют решающую роль для понимания и характеристики оптических и электрических свойств полупроводниковых материалов [34–37].

Уравнение Редди:

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154. \quad (4)$$

Уравнение Мосса:

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV}. \quad (5)$$

Уравнение Равиндры:

$$n = 4.084 - 0.62 E_g. \quad (6)$$

Из следующего уравнения Трипати можно рассчитать показатель преломления:

$$n = n_0 \left[1 + \alpha e^{-\beta E_g} \right]. \quad (7)$$

где α , β и n_0 – константы, равные 1.9017, 0.539 эВ⁻¹ и 1.37 соответственно.

Уравнение Херве–Вандамма:

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2. \quad (8)$$

Уравнение Кумара–Синга:

$$n = K E_g^C, \quad (9)$$

где K и C – константы, равные 3.3668 и -0.32234 .

Показатель преломления (n) является важнейшим параметром для характеристики физико-химических свойств материалов и мерой прозрачности. Точный расчет n имеет важное значение для проектирования оптоэлектронных устройств, поскольку этот показатель влияет на электронные характеристики и зонную структуру материалов. Показатель преломления для молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида показан на рис. 5. Экспериментальные значения n имеют самые низкие значения по сравнению с другими соотношениями. Изначально изменения показателя преломления представлены в виде почти линейного тренда. Затем n увеличивается при величине запрещенной зоны от 3.3 до 4.25 эВ, а потом вновь уменьшается до своего первоначального значения. При 6.19 эВ n равен 0.18, это значение совпадает с экспериментальным значением и значением из уравнения Равиндры. Хотя каждое уравнение имеет свои уникальные характеристики, уравнение Редди обычно демонстрирует лучшую совместимость с показателем преломления. Однако, поскольку запрещенная зона превышает 4 эВ, уравнение Мосса демонстрирует более точное соответствие экспериментальным значениями показателя преломления. Например, при 6.2 эВ, оно обеспечивает более близкое соответствие экспериментальным данным в диапазоне от средней до умеренно большой ширины запрещенной зоны. Тем не менее, следует отметить, что уравнение Мосса является неточным для материалов с запрещенной зоной менее 0.365 эВ [38]. Применимость этого уравнения зависит от типа материала и ширины запрещенной зоны. Например, уравнение Кумара–Синга больше подходит для бинарных полупроводниковых соединений.

Из уравнения Мосса видно, что энергетические уровни электронов понижаются за счет эффективной диэлектрической проницаемости материала, обусловленной фотопроводимостью [39]. Диэлектрическая проницаемость материалов приблизительно пропорциональна квадрату показателя преломления. Уравнение Равиндры, используемое для расчета показателя преломления полупроводников, предполагает наличие линейной зависимости, при этом валентная зона и зона проводимости более или

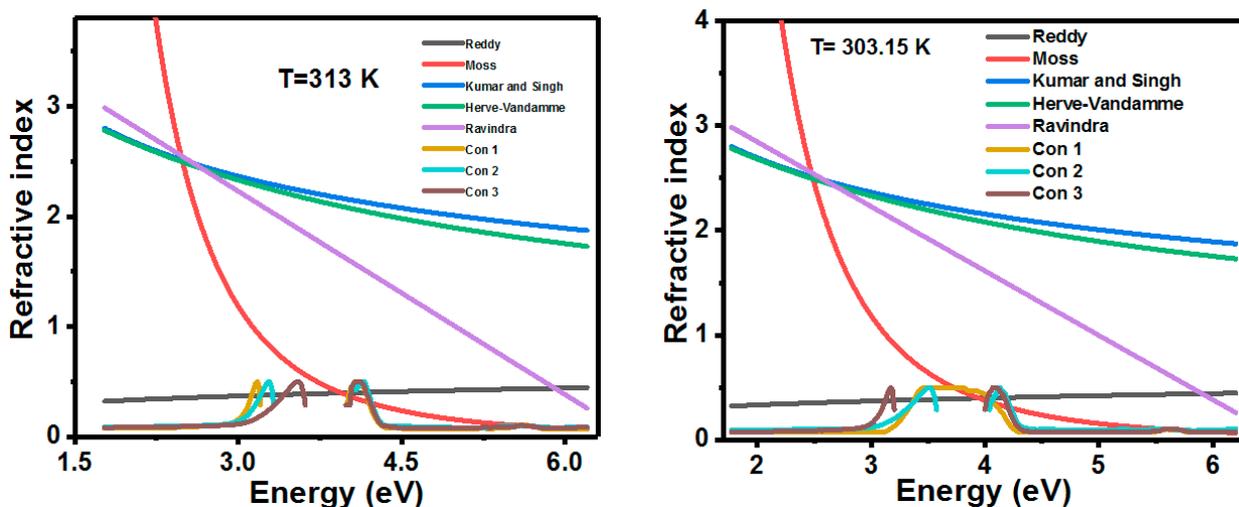


Рис. 5. Изменение показателя преломления в зависимости от ширины запрещенной зоны молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в растворителе ДМСО

менее параллельны друг другу по направлениям симметрии [40]. Согласно этой модели, на основании теории колебаний разница между энергией УФ резонанса и шириной запрещенной зоны является постоянной. В контексте молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО уравнение Кумара–Синга дает значение показателя преломления (n) равное 2.33. Согласно этой модели, поведение n определяется законом сохранения энергии применительно к ширине запрещенной зоны, при этом параметры модели согласуются с экспериментальной шириной запрещенной зоны и данными показателя преломления. Расчет n в ДМСО по уравнению Мосса дает самые высокие значения данного параметра в рамках настоящего исследования, а именно 4.856 (см табл. 2). На показатель преломления оказывают влияние длина волны света и концентрация в растворе. Что касается связи между температурой и показателем преломления молекул, то сами изменения температуры не оказывают влияния на показатель преломления, однако, он меняется вследствие изменения плотности. Обычно повышение температуры приводит к расширению вещества, а

следовательно, к снижению плотности. Однако под воздействием сжатия плотность остается постоянной, несмотря на изменения температуры. Примечательно, что изменение давления не вызывает изменений показателя преломления [41–43].

Чтобы определить физические свойства материала, в частности, преломление света при различных значениях длины волны, необходимо рассмотреть такой параметр, как дисперсия. Как видно из рис. 6, область нормальной дисперсии молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО рассчитывалась с учетом зависимости между показателем преломления и угловой частотой. Для создания оптических пигментов одним из важнейших свойств является площадь рассеяния. При увеличении угловой частоты показатель преломления меняется, в результате чего растет площадь рассеяния. Показатель преломления и область нормальной дисперсии крайне важны при построении многоэлементных систем, поскольку они позволяют точно предсказывать преломление света на протяжении всего оптического пути.

Таблица 2. Среднее значение показателей преломления молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО для различных соотношений и экспериментальных расчетов

Мосс	Редди	Херве-Вандамм	Равиндра	Кумара-Синга	T = 303.15 K			T = 313.15 K		
					Концентрация					
					1	2	3	1	2	3
4.856	0.3831	2.25505	1.62242	2.336455	0.0866	0.0706	0.0918	0.0738	0.0856	0.082

3.2. Отражательная способность и потери на отражение

Оптический отклик поверхности материала можно оценить с помощью коэффициента отражения. Коэффициент отражения равен отношению потока излучения, отраженного телом, к потоку, упавшему на тело. От данного коэффициента зависят оптические свойства материала. Отражательную способность можно рассчитать через зависимость коэффициента молярной экстинкции и показателя преломления, которая представлена следующим образом [44, 45]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{10}$$

Где k – частотнозависимый коэффициент молярной экстинкции. Для слабых поглотителей значения k слишком малы и сходят на нет при высоких частотах. Отражательная способность

при более высоких частотах рассчитывается по следующему уравнению:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \tag{11}$$

Коэффициент отражения рассчитывается в соответствии со следующим уравнением:

$$r = \sqrt{R} \tag{12}$$

Самые высокие значения отражательной способности проявляются как при самой малой, так и при самой большой ширине запрещенной зоны (см. рис. 6 и 7). При максимальном поглощении света в диапазоне от 3.2 до 3.9 эВ в обоих температурных режимах отражательная способность достигает самых низких значений, что свидетельствует о минимальном отражении света. Отражательная способность ниже при более низких температурах, что может быть связано с внутренним расширением частиц в молеку-

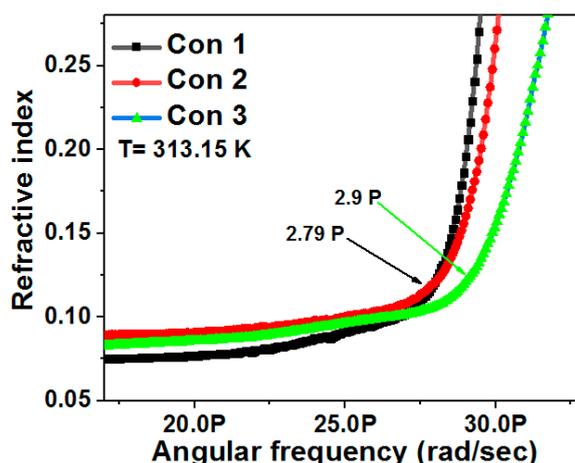
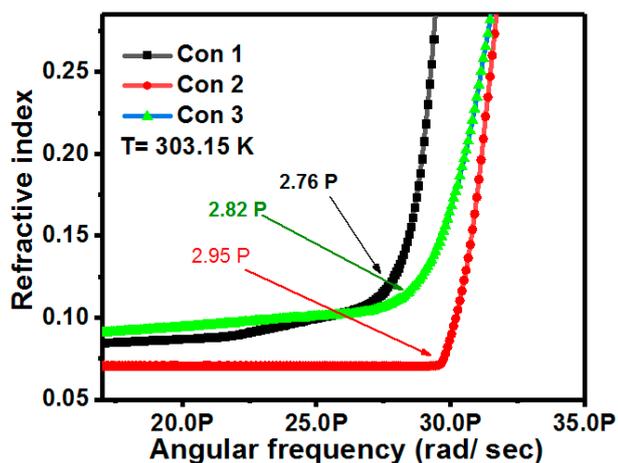


Рис. 6. Область нормальной дисперсии молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО

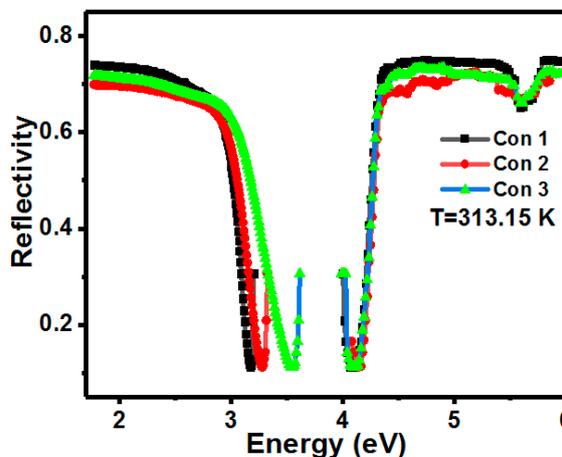
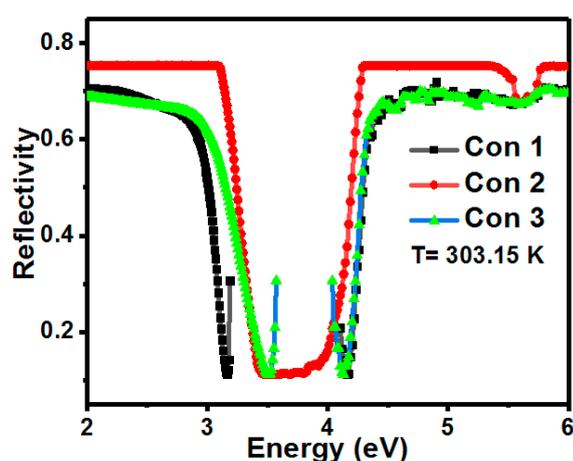


Рис. 7. Изменение отражательной способности в зависимости от ширины запрещенной зоны молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО

ле и колебательным движением атомов. В процессе агрегации среда становится более мутной, что приводит к увеличению поглощения света.

На очень низких частотах полупроводниковые материалы обладают оптическими свойствами, характерными для металлов, а на высоких – для изоляторов. Переход от металлического к диэлектрическому отклику материала происходит на плазменной частоте [46]. Согласно модели Друде, плазменная частота – это частота, при которой исчезает реальная часть диэлектрической функции $\epsilon_r(\omega_p) = 0$.

Показатель преломления и коэффициент поглощения (k) равны при низкой частоте и высоких значениях k и n . Нормальную отражательную способность можно описать следующим уравнением [47]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{n^2 + k^2 - 2n}{n^2 + k^2 + 2n} = 1 - \frac{4n}{n^2 + k^2} \approx 1 - \frac{2}{n}. \quad (13)$$

Материал с большой концентрацией при низкой частоте проявляет себя как идеальный отражатель. Существует зависимость времени релаксации от плазменной частоты. Более резкий рост плазменной частоты соответствует увеличению времени релаксации. Поглощение является еще одним важным свойством, связанным с соотношением электрических и оптических характеристик материалов. Оно описывается тензором проводимости. Высокая электропроводность материала указывает на высокую отражательную способность. Однако прозрачные материалы ожидаемо обладают низкой электропроводностью [48].

4. Оптическая проводимость и электропроводность

Оптическая проводимость и электропроводность полупроводниковых материалов являются важными параметрами для изучения изменений проводимости. Оптическая проводимость и электропроводность определяются согласно следующему выражению [49]:

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (13)$$

$$\sigma_{\text{ele}} = \frac{2\lambda\sigma_{\text{opt}}}{\alpha}. \quad (14)$$

Здесь λ – длина волны падающего света, c – скорость света и α – коэффициент поглощения.

На рис. 8 а и б показано изменение фотопроводимости при 303.15 и 313.15 К для трех различных концентраций в диапазоне от 3.4 до 3.8 эВ. Оптическая проводимость имеет наименьшее значение из-за отсутствия поглощения света. При 3.2 и 3.9 эВ она принимает наибольшее значение, соответствующее максимальному поглощению (см. рис. 3). Как видно из рис. 8с и d, повышение температуры приводит к увеличению проводимости и снижению сопротивления. В случае полупроводников повышение температуры приводит к переходу возбужденных электронов из валентной зоны в зону проводимости, из НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) к LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь), что приводит к уменьшению сопротивления и росту проводимости. При увеличении удельного сопротивления и проводимости величина, обратная проводимости, уменьшается.

5. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость соединенный играет важную роль при определении проводящих свойств материала. На электрические свойства материала влияют различные факторы, в том числе такие параметры роста пленок, как скорость осаждения, температура подложки, толщина и состав пленки. Возможность использования тонких пленок в фотоэлектрических материалах определяется их электрическими свойствами. Диэлектрическая проницаемость рассчитывается по следующему уравнению [50]:

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' \quad (16)$$

Где параметры ϵ' и ϵ'' представляют соответственно диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери. Диэлектрическая спектроскопия крайне важна, так как связана со многими параметрами, включая такие, как межзеренные границы, структура химических соединений, транспортные свойства и способность диэлектрического материала к накоплению заряда. На межзеренных границах образуется потенциальный барьер, что приводит к увеличению диэлектрической проницаемости с ростом частоты, что, в свою очередь, связано с высокочастотной поляризацией [51].

На заданной частоте диэлектрическая проницаемость представляет собой соотношение между вектором электрического поля и вектором электрического смещения. Примечательно, что диэлектрическая проницаемость может принимать отрицательные значения на определен-

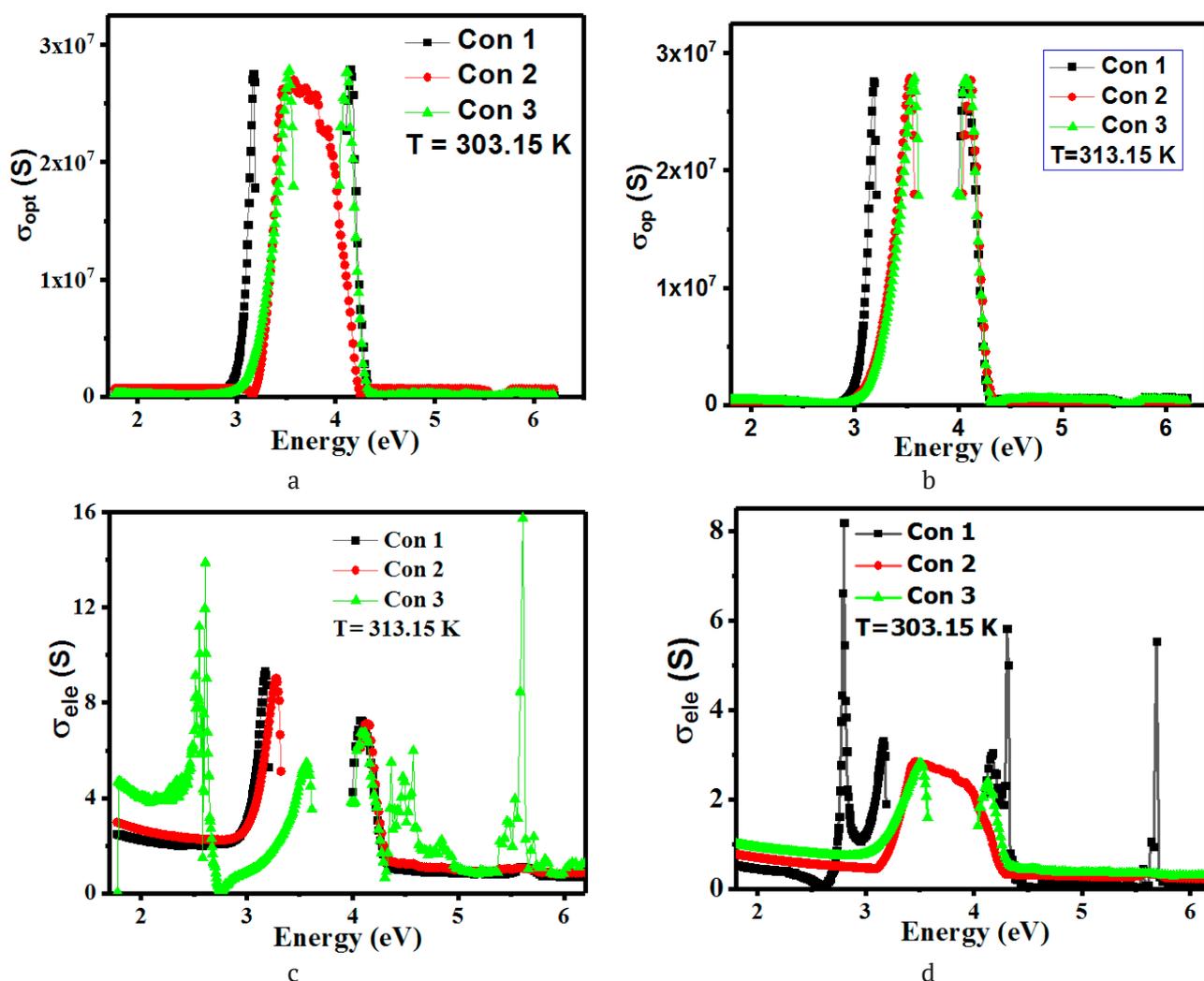


Рис. 8. Оптическая проводимость и электропроводность молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО

ных диапазонах частот, например, в плазме на радиочастотах или металлах на инфракрасных частотах. На рис. 9 диэлектрическая проницаемость имеет отрицательное значение, что указывает на отрицательную диэлектрическую проницаемость, при которой вектор электрического смещения и вектор электрического поля направлены в противоположные стороны. Однако отрицательное значение диэлектрической проницаемости не обязательно означает, что электрическая энергия в среде является отрицательной. Диэлектрическая проницаемость материалов зависит от молекулярной структуры. Увеличение или уменьшение диэлектрической проницаемости во время изменения фазы зависит от конкретных фаз, при этом на границах фаз могут происходить резкие изменения диэлектрической проницаемости, сопровождающиеся изменениями температуры (см. рис. 9).

6. Электронная структура

Квантово-химические расчеты с полной оптимизацией геометрии выбранной молекулы проводились методом B3LYP, основанным на теории функционала плотности с базисом 6-311G++ (d,p) [52]. Были выполнены расчеты квантово-химических параметров НОМО и LUMO. В рамках настоящего исследования изучались молекулярные свойства соединений, в первую очередь, реакционная способность и селективность, которые оценивались с применением теории Купмана, основанной на энергиях НОМО ($E_{\text{НОМО}}$) и LUMO (E_{LUMO}) [53, 54].

Данная теория может быть использована для оценки многих количественных химических параметров, например, энергии ионизации (I) и сродства к электрону (A). В квантовой химии энергия ионизации представляет собой энергию, необходимую для удаления электронов хи-

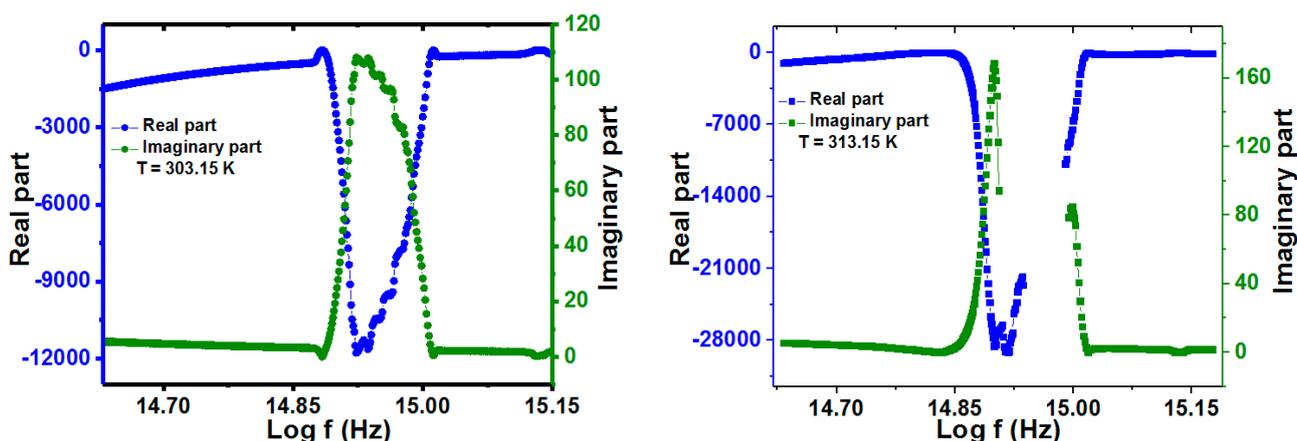


Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксibenзилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО при второй концентрации (см. табл. 1)

мического соединения в газовой фазе или в изолированном состоянии. Согласно теории Купмана, энергия НОМО может быть использована для описания процесса ионизации химического соединения, а именно, энергия НОМО соответствует энергии, необходимой для удаления электрона из молекулы. Энергию ионизации можно рассчитать на основе следующего уравнения, при этом энергия ионизации противоположна энергии НОМО [55]:

$$I = -E_{\text{НОМО}} \quad (17)$$

В газовой фазе и изолированном состоянии изменение энергии, выделяемой или поглощаемой при присоединении электрона, можно описать сродством к электрону. Сродство к электрону рассчитывается на основе энергии LUMO, поскольку энергия LUMO указывает на сродство к присоединенному электрону, который займет низшую вакантную молекулярную орбиталь. Используя теорему Купмана, можно вычислить сродство к электрону, которое противоположно энергии LUMO:

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (18)$$

Следующее уравнение позволяет рассчитать ширину запрещенной зоны, которая равна разности между E_{LUMO} и $E_{\text{НОМО}}$:

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}} \quad (19)$$

Существует большой разброс значений ширины запрещенной зоны для молекул с межмолекулярными связями, или, например, при сильном ионном взаимодействии между молекулами, ширина запрещенной зоны которых сильно различается. Молекулы с прочными ковалент-

ными связями имеют близкие значения ширины запрещенной зоны. Важным параметром для описания химической активности является твердость и мягкость молекул. Данное свойство имеет большое значение для обеспечения эффективных методов ингибирования коррозии. При этом мягкая молекула обладает более высокой эффективностью ингибирования, чем твердая молекула. Химическую твердость (η) и мягкость (σ) можно рассчитать с помощью следующего соотношения:

$$\eta = \frac{I - A}{2}, \quad (20)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (21)$$

Абсолютная электроотрицательность (по шкале Милликена) – одна из важнейших характеристик, которую можно определить посредством квантово-химических расчетов. Абсолютная электроотрицательность представляет собой энергию, равную полусумме потенциала ионизации атома и сродства к электрону. Молекулы с высокой электроотрицательностью являются мощными акцепторами электронов или электрофилами. Молекулы, со способностью отдавать электроны, т. е. нуклеофилы, обладают более низкой электроотрицательностью. Электроотрицательность (по шкале Милликена) (χ) можно записать следующим образом [56]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (22)$$

Рассчитанные параметры энергии НОМО, энергии LUMO, энергии ионизации (I), сродства к

электрону (A), ширины запрещенной зоны (ΔE), твердости (η), мягкости (σ), электроотрицательности (χ), химического потенциала (CP), индекса электрофильности (w), нуклеофильности (N), энергии обратной донорно-акцепторной связи (ΔE_{B-d}) и переноса электронов (ΔN) для растворителя ДМСО приведены в табл. 3. На рис. 10 показаны НОМО и LUMO молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО с оптимизацией геометрии с использованием расчетной модели теории функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p).

Теоретические и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны согласуются между собой. Экспериментальные значения E_g при разных концентрациях и температурах несколько отличаются от теоретических значений. Исследуемая молекула имеет высокое значение индекса электрофильности, а молекула с высоким индексом электрофильности имеет более мощный поток электронов и, как следствие, более низкую энергию.

7. Карта распределения электростатического потенциала

Распределение заряда по поверхности молекулы анализировалось в трех измерениях (X , Y , Z) с помощью электрического потенциала поверхности молекулы [57]. Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) позволяет визуализировать переменные заряженные области молекулы и создавать карту, которая позволяет определять химические реакции и взаимодействия с другими молекулами [58, 59]. Такая карта особенно полезна при описании химических

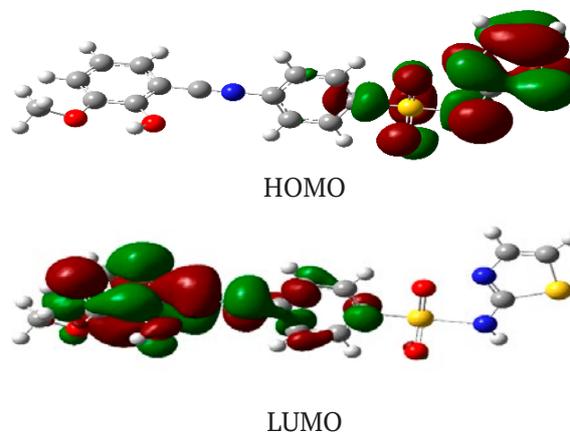


Рис. 10. НОМО и LUMO молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО с оптимизацией геометрии с использованием расчетной модели теории функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p)

связей. Цветовая разметка карты позволяет наглядно продемонстрировать распределение заряда на поверхности антрацена. Оптимизация геометрии проводилась методом функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p). Как видно из карты, красный цвет, указывающий на присутствие электронов, преимущественно окружающих связи серы с атомами O32 и O33, сменяется желтыми областями, расположенными между углеродными и водородными связями. Водород обозначен зеленым цветом, что указывает на его более низкую электроотрицательность по сравнению с красной и желтой областями (см. рис. 11). МЭП дает представле-

Таблица 3. Параметры квантовых вычислений НОМО и LUMO молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО с оптимизацией геометрии с использованием расчетной модели теории функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p)

$E_{НОМО}$ (эВ)	E_{LUMO} (эВ)	ΔE (эВ)	I	A	η	σ	χ	CP	w	N	ΔE_{B-d}	ΔN
-5.40	-2.54	2.86	5.40	2.54	1.43	0.69	3.97	-3.9	5.51	0.18	-0.358	1.05

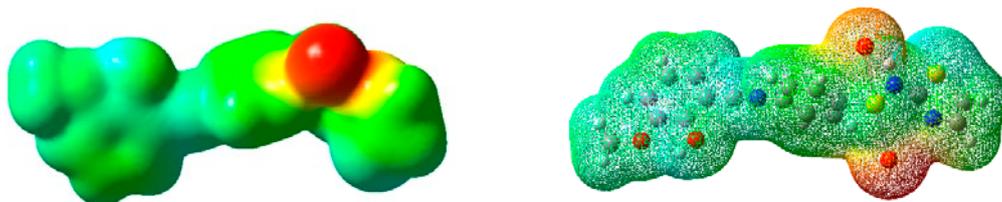


Рис. 11. Карта распределения электростатического потенциала молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО на основе модели теории функционала плотности (DFT) B3LYP с базисом 6-311G++ (d, p)

ние о диапазоне поляризации, причем электроотрицательность молекулы играет значительную роль в определении поляризации зарядов. Области, в которых цвета не пересекаются, помогают эффективно идентифицировать области с высокими отрицательными или положительными зарядами. Примечательно, что области отрицательного потенциала сосредоточены вокруг углеродных резонансных связей бензольных колец. Карта молекулярного электростатического потенциала подчеркивает устойчивое отталкивание в областях положительного потенциала атомов водорода с дислокациями на краях материала, в то время как для углеродных связей характерно притяжение.

8. Заключение

В данной работе были исследованы оптические характеристики молекулы 4-((2-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-N-(тиазол-2-ил)бензолсульфонамида в ДМСО. Отмечено, что возможна настройка ширины запрещенной зоны молекулы за счет изменения ее концентрации. Примечательно, что показатель преломления, который определяли в сравнении с другими зависимостями, показал самое низкое значение. Исследование также показало, что температура оказывает влияние на пространственное расположение атомов, образующих молекулярную структуру. По мере повышения температуры оптическая плотность среды образца уменьшается из-за увеличения колебаний атомов, что приводит к увеличению межатомных расстояний. Таким образом, при повышенных температурах оптическая плотность среды уменьшается, что приводит к увеличению скорости света и уменьшению показателя преломления, а следовательно, изменению угла отклонения. Если оптическая проводимость показала незначительные расхождения при повышенных температурах, то электропроводность продемонстрировала более высокие значения и вариации. Кроме того, согласно расчетам в рамках теории функционала плотности (DFT), в растворителе ДМСО молекула имеет более низкое значение мягкости и более высокое значение твердости. Изучение таких параметров, как электрофильность и нуклеофильность, имеющих большое значение для описания электронодефицитных (электрофильных) соединений и соединений богатых электронами (нуклеофильных), показало, что для данной молекулы характерно высокое значение индекса электрофильности и низкое значение нуклеофильности.

Вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы подтвердили отсутствие конфликта интересов.

References

1. Shafiee A., Ghadiri E., Kassis J., Williams D., Atala A. Energy band gap investigation of biomaterials: A comprehensive material approach for biocompatibility of medical electronic devices. *Micromachines*. 2020;11(1): 105. <https://doi.org/10.3390/mi11010105>
2. Mamand D. M., Qadr H. M. Density functional theory and computational simulation of the molecular structure on corrosion of carbon steel in acidic media of some amino acids. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022;96: 2155–2165. <https://doi.org/10.1134/s0036024422100193>
3. Qadr H. M., Mamand D. Measuring energy loss of alpha particles in hydrogen gas. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. 2023;10: 433–438. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1195041>
4. Vieira D. F., Avellaneda C. O., Pawlicka A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2007;53: 1404–1408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.034>
5. Fujita S.-I., Kawamori H., Honda D., Yoshida H., Arai M. Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181: 818–824. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.048>
6. Nan H., Ping Y., Xuan C., ... Tingfei, X. Blood compatibility of amorphous titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition. *Biomaterials*. 1998;19(7-9): 771–776. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00212-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00212-9)
7. Qadr H. M. A Molecular dynamics study of temperature dependence of the primary state of cascade damage processes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62: 561–567. <https://doi.org/10.3103/s1067821221050096>
8. Abram R. A., Childs G. N., Saunderson P. A. Band gap narrowing due to many-body effects in silicon and gallium arsenide. *Journal Of Physics C: Solid State Physics*. 1984;17: 6105. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/34/012>
9. Hudgins J. L., Simin G. S., Santi E., Khan M. A. An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices. *Ieee Transactions On Power Electronics*. 2003;18: 907–914. <https://doi.org/10.1109/tpel.2003.810840>

10. Rawal S. B., Bera S., Lee D., Jang D.-J., Lee W. I. Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. *Catalysis Science & Technology*. 2013;3: 1822–1830. <https://doi.org/10.1039/c3cy00004d>
11. Örek C., Arslan F., Gündüz B., Kaygili O., Bulut N. Comparison of experimental photonic and refractive index characteristics of the TBADN films with their theoretical counterparts. *Chemical Physics Letters*. 2018;696: 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.02.035>
12. Örek C., Gündüz B., Kaygili O., Bulut N. Electronic, optical, and spectroscopic analysis of TBADN organic semiconductor: Experiment and theory. *Chemical Physics Letters*. 2017;678: 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.050>
13. Mohan S., Kato E., Drennen Iii J. K., Anderson C. A. Refractive index measurement of pharmaceutical solids: A review of measurement methods and pharmaceutical applications. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019;108: 3478–3495. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2019.06.029>
14. Qadr H. M. Investigation of gamma ray buildup factor for some shielding absorber. *Cumhuriyet Science Journal*. 2022;43: 520–525. <https://doi.org/10.17776/csj.1098571>
15. Chaudhary A., Nagaich U., Gulati N., Sharma V. K., Khosa R. L., Partapur M. U. Enhancement of solubilization and bioavailability of poorly soluble drugs by physical and chemical modifications: A recent review. *Journal of Advanced Pharmacy Education and Research*. 2012;2: 32–67.
16. Al-Otaibi J. S., Mary Y. S., Thomas R., Kaya S. Detailed electronic structure, physico-chemical properties, excited state properties, virtual bioactivity screening and sers analysis of three guanine based antiviral drugs valacyclovir HCl hydrate, acyclovir and ganciclovir. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2022;42: 1260–1270. <https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1773876>
17. Mamand D. M., Awla A. H., Anwer T. M. K., Qadr H. M. Quantum chemical study of heterocyclic organic compounds on the corrosion inhibition. *Chimica Techno Acta*. 2022;9: 20229203. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.03>
18. Qadr H. M. Effect of γ irradiation on the mechanical properties of high and low copper. *Atom Indonesia*. 2020;46: 47–51. <https://doi.org/10.17146/aij.2020.923>
19. Zhang J., Tang H., Liu Z., Chen B. Effects of major parameters of nanoparticles on their physical and chemical properties and recent application of nanodrug delivery system in targeted chemotherapy. *International Journal of Nanomedicine*. 2017;12: 8483. <https://doi.org/10.2147/ijn.s148359>
20. Qadr H. M. A molecular dynamics calculation to cascade damage processes. *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*. 2020;43: 13–16. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.4.02>
21. Sechadri S., Rasheed M. P., Sangeetha R. Molecular structure, spectroscopic (FTIR, FT-Raman, ¹³C and ¹H NMR, UV), polarizability and first-order hyperpolarizability, HOMO–LUMO analysis of 2,4-difluoroacetophenone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015;7: 56–70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.069>
22. Aziz D. M., Azeez H. J. Synthesis of new β -lactam-N-(thiazol-2-yl)benzene sulfonamide hybrids: Their in vitro antimicrobial and in silico molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1222: 128904. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128904>
23. Brisdon A. K. *Inorganic spectroscopic methods*. New York: Oxford University Press; 1998. <https://doi.org/10.1093/hesc/9780198559498.001.0001>
24. Coskun D., Gunduz B., Coskun M. F. Synthesis, characterization and significant optoelectronic parameters of 1-(7-methoxy-1-benzofuran-2-yl) substituted chalcone derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1178: 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.043>
25. Choi W. S., Yoon J.-G. Optical characterization of band gap graded ZnMgO films. *Solid State Communications*. 2012;152: 345–348. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.12.019>
26. Tsukazaki A., Akasaka S., Nakahara K., ... Kawasaki M. Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide. *Nature Materials*. 2010;9: 889–893. <https://doi.org/10.1038/nmat2874>
27. Garimella S. V., Persoons T., Weibel J. A., Gektin V. Electronics thermal management in information and communications technologies: Challenges and future directions. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*. 2016;7: 1191–1205. <https://doi.org/10.1109/tcpmt.2016.2603600>
28. Trew R. J. Wide bandgap semiconductor transistors for microwave power amplifiers. *IEEE Microwave Magazine*. 2000;1: 46–54. <https://doi.org/10.1109/6668.823827>
29. Neudeck P. G., Okojie R. S., Chen L.-Y. High-temperature electronics - a role for wide bandgap semiconductors? *Proceedings of The Ieee*. 2002;90: 1065–1076. <https://doi.org/10.1109/jproc.2002.1021571>
30. Mamand D. M., Anwer T. M. K., Qadr H. M. Theoretical investigation on corrosion inhibition

- effect of oxadiazole: Dft calculations. *Oxidation Communications*. 2022;45: 600-267.
31. Mamand D. M., Qadr H. M. Corrosion inhibition efficiency of quinoxalines based on electronic structure and quantum computational analysis. *Revue Roumaine de Chimie*. 2023;68: 435–446.
32. Cassabois G., Valvin P., Gil B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*. 2016;10: 262–266. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>
33. Mamand D. M., Anwer T. M., Qadr H. M., Mussa C. H. Investigation of spectroscopic and optoelectronic properties of phthalocyanine molecules. *Russian Journal of General Chemistry*. 2022;92: 1827–1838. <https://doi.org/10.1134/s1070363222090249>
34. Schütz A., Günthner M., Motz G., Greißl O., Glatzel U. Characterisation of novel precursor-derived ceramic coatings with glass filler particles on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207: 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.013>
35. Tripathy S. K. Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*. 2015;46: 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.026>
36. Qadr H. M., Mamand D. M. A Computational study of substituent effect 1, 3, 4-thiadiazole on corrosion inhibition. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023; 19–29. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-2-19-29>
37. Mamad D. M., Omer P. K., Rasul H. H., Qadr H. M. A Theoretical study of structure and corrosion inhibition of some heterocyclic imidazoles: DFT investigation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2023;59: 489–501. <https://doi.org/10.3103/s1068375523040099>
38. Mamad D. M., Qadr H. M. Quantum computations and density functional theory on corrosion inhibition efficiency of BIA, HBT, MBI and PIZ compounds. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2023;14: 159–172. <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.159>
39. Herve P., Vandamme L. K. J. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics & Technology*. 1994;35: 609–615. [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
40. Reddy R. R., Ahammed Y. N. A study on the Moss relation. *Infrared Physics & Technology*. 1995;36: 825–830. [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(95\)00008-m](https://doi.org/10.1016/1350-4495(95)00008-m)
41. Ravindra N. M., Ganapathy P., Choi J. Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview. *Infrared Physics & Technology*. 2007;50: 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.001>
42. Aly K. M., Esmail E. Refractive index of salt water: effect of temperature. *Optical Materials*. 1993;2: 195–199. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(93\)90013-q](https://doi.org/10.1016/0925-3467(93)90013-q)
43. Mamand D. M., Qadr H. M. Corrosion inhibition efficiency and quantum chemical studies of some organic compounds: theoretical evaluation. *Corrosion Reviews*. 2023;41: 427–441. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0085>
44. Wesely M. L. The combined effect of temperature and humidity fluctuations on refractive index. *Journal of Applied Meteorology*. 1976; 43–49. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1976\)015<0043:tceota>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1976)015<0043:tceota>2.0.co;2)
45. Mamand D. M., Azeez Y. H., Qadr H. M. Monte Carlo and DFT calculations on the corrosion inhibition efficiency of some benzimide molecules. *Mongolian Journal Of Chemistry*. 2023;24: 1–10. <https://doi.org/10.5564/mjc.v24i50.2435>
46. Tripathy S. K., Pattanaik A. Optical and electronic properties of some semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*. 2016;53: 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.012>
47. Dresselhaus M. S. *Solid State Physics part II Optical properties of solids*. Lecture Notes. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Ma; 2001;17: 15–16.
48. Patterson J. D., Bailey B. C., Patterson J. D., Bailey B. C. Optical properties of solids. In: *Solid-State Physics*. Springer, Cham.; 2018. 649–704. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75322-5_10
49. Dalven R. *Introduction to applied solid state physics: Topics in the applications of semiconductors, superconductors, ferromagnetism, and the nonlinear optical properties of solids*. Springer Science & Business Media; 2012.
50. Dong H. M., Zhang J., Peeters F. M., Xu W. Optical conductance and transmission in bilayer graphene. *Journal of Applied Physics*. 2009;106: 043103. <https://doi.org/10.1063/1.3200959>
51. Yücedağ I., Altındal Ş., Tataroğlu A. On the profile of frequency dependent series resistance and dielectric constant in MIS structure. *Microelectronic Engineering*. 2007;84: 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.071>
52. Dege N., Gökce H., Doğan O. E., ... Sert Y. Quantum computational, spectroscopic investigations on N-(2-((2-chloro-4,5-dicyanophenyl)amino)ethyl)-4-methylbenzenesulfonamide by DFT/TD-DFT with different solvents, molecular docking and drug-likeness researches. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;638: 128311. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128311>
53. Mamand D. M., Qadr H. M. Comprehensive spectroscopic and optoelectronic properties of BBL organic semiconductor. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021;57: 943–53. <https://doi.org/10.1134/s207020512105018x>

54. Mamand D. M., Qadr H. M. Optoelectronic properties of benzimidazobenzophenanthroline thin film. *Russian Microelectronics*. 2023;52: 325–336. <https://doi.org/10.1134/s1063739723700531>

55. Qadr H. M., Mamand D. M. Molecular structure and density functional theory investigation corrosion inhibitors of some oxadiazoles. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021;7: 140. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00566-9>

56. Putz M. V., Russo N., Sicilia E. About the Mulliken electronegativity in DFT. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2005;114: 38–45. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0641-4>

57. Medimagh M., Mleh C. B., Issaoui N., ... Bousiakoug L. G.. DFT and molecular docking study of the effect of a green solvent (water and DMSO) on the structure, MEP, and FMOs of the 1-ethylpiperazine-1,4-dium bis(hydrogenoxalate) compound. *Compound. Journal Of Molecular Liquids*. 2023;369: 120851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120851>

58. Ramalingam S., Babu P. D. S., Periandy S., Fereyduni E. Vibrational investigation, molecular orbital studies and molecular electrostatic potential map analysis on 3-chlorobenzoic acid using hybrid computational calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;84: 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.09.030>

59. Mamand D. M., Rasul H. H., Omer P. K., Qadr H. M. Theoretical and experimental investigation on ADT organic semiconductor in different solvents. *Condensed Matter And Interphases*. 2022;24(2): 227–42. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9263>

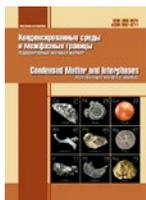
Информация об авторах статьи

Диарий Мустафа Маманд, магистр по направлению «Физика атомов и молекул», кафедра физики, Университет Рапарин (Сулеймания, Ирак)
<https://orcid.org/0000-0002-1215-7094>
dyari.mustafa@uor.edu.krd

Дара Муххамед Азиз, доктор наук по направлению «Органическая химия», кафедра химии, Университет Рапарин (Сулеймания, Ирак)
<https://orcid.org/0000-0003-3362-6301>
darachem@uor.edu.krd

Хива Мохаммад Квадр, магистр по направлению «Физика», преподаватель кафедры физики, Университет Рапарин (Сулеймания, Ирак)
<https://orcid.org/0000-0001-5585-3260>
hiwa.physics@uor.edu.krd

Поступила в редакцию 24.02.2023; одобрена после рецензирования 24.06.2023; принята к публикации 16.09.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11812>

Электрофизические свойства композитных материалов на основе оксида графена и полианилина

Т. Н. Мясоедова, О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега 

Южный федеральный университет,

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

Аннотация

Методом Холла изучены электрофизические характеристики композитных материалов на основе полианилина (ПАНИ), оксида графена (ОГ) с марганцем. Проведено сравнение этих характеристик композитных систем состава ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn с мономатериалами ОГ и ПАНИ.

Показано, что электрическая проводимость композитов значительно выше, чем мономатериалов и обусловлена подвижностью носителей заряда.

По данным УФ-видимой и ИК-спектроскопии определено, что ширина оптической запрещенной зоны (E_g) композита ОГ-ПАНИ увеличивается при добавлении металла, но уменьшается по сравнению с ПАНИ, смещение характеристических колебаний в область более низких частот свидетельствует о ковалентном взаимодействии композита ОГ-ПАНИ с катионами марганца.

Ключевые слова: композитные материалы, полианилин, оксид графена, удельная проводимость, ширина запрещенной зоны

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-22-00459 в Южном Федеральном Университете.

Для цитирования: Мясоедова Т. Н., Недоедкова О. В., Яловега Г. Э. Электрофизические свойства композитных материалов на основе оксида графена и полианилина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 104–110. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11812>

For citation: Myasoedova T. N., Nedoyedkova O. V., Yalovega G. E. Electrophysical properties of composite materials based on graphene oxide and polyaniline. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 104–110. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11812>

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

© Т. Н. Мясоедова, О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега, 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Объединение преимуществ разнородных материалов при образовании электроактивных композитов является технологическим прорывом при создании перспективных материалов с целью улучшения характеристик электронных устройств и суперконденсаторов. Это подтверждается рядом публикаций, которые показали, что высокой электронной проводимостью могут обладать нанокompозиты на основе полимеров, наноструктурированного углерода и оксидов переходных металлов [1–5]. При этом наблюдалось резкое увеличение переноса заряда в гибридных структурах в зависимости от вида химической связи между компонентами композитов. В процессе диагностики свойств таких нанокompозитов становится очевидным значение влияния межфазных взаимодействий и химических связей на их проводящие свойства.

Как проводящий полимер ПАНИ обладает электропроводностью, которая может контролироваться условиями синтеза [6]. Включение в структуру ПАНИ таких компонентов, как переходные металлы или их оксиды, часто используется для улучшения селективности и чувствительности химических взаимодействий [7]. При этом влияние допанта на характеристики ПАНИ не однозначно. Допирование ПАНИ двухвалентными ионами меди, цинка, никеля, кобальта, кадмия приводит к увеличению электропроводности композитов по сравнению с чистым полианилином, связанному с упорядочиванием полимерных цепей в результате взаимодействия с ионами металлов [7, 8]. В то же время модифицирование полианилина наностержнями ZnO приводит к уменьшению электропроводности композита в сравнении с чистым ПАНИ [9]. Модифицирование ПАНИ оксидом MnO₂ показало, что этот материал обладает высокой собственной электропроводностью и хорошей кинетической обратимостью в результате взаимодействия между MnO₂ и ПАНИ [10]. Предполагается, что введение неорганических допантов в проводящую полимерную матрицу полианилина является наиболее перспективным путем для создания нанокompозитов, где делокализованные π -электроны могут взаимодействовать с неорганическими наночастицами, приводя к улучшению его проводящих свойств [11].

Графен может образовывать многочисленные нанокompозиты с другими элементами или функциональными группами. Высокую проводимость графена и его оксида обеспечивает низ-

кое сопротивление диффузии ионов, что приводит к увеличению мощности и плотности энергии [12, 13]. Однако обработка графеновых материалов затруднена из-за агломерации и перепакровки графеновых листов в результате межплоскостного π - π взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса, которые могут значительно ограничить диффузию ионов электролита между слоями графена [14]. Решением проблемы является разделение графена соответствующими прокладками, такими как углеродсодержащие материалы, металлы или оксиды металлов и другие псевдоемкостные материалы, например, проводящие полимеры [15]. Нанокompозиты графен-ПАНИ являются перспективными электродными материалами благодаря тому, что графен и наноструктуры, полученные на его основе, оказывают значительное влияние на улучшение свойств проводящих полимеров, таких как электрические свойства и структурная стабильность [16]. Путем распределения графена в матрице ПАНИ возможно избежать агрегации графена, что позволяет увеличить количество путей для переноса заряда и улучшить подвижность носителей заряда. Функциональные группы оксида графена обеспечивают высокое взаимодействие с полианилином за счет водородных и электростатических взаимодействий.

В данной работе исследовались электрофизические характеристики и структура синтезированных композитных систем состава ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn, в сравнении с мономатериалами.

2. Материалы и методы

Оксид графена получали модифицированным методом Хаммерса [17]. Для этого 10 г графита смешивали с 10 г нитрата натрия и 450 мл концентрированной H₂SO₄ в течение 30 мин при 0 °C. Затем добавляли 60 г KMnO₄, поддерживая температуру 15–20 °C. Раствор перемешивали в течение 2 ч при температуре 40 °C. После добавления 800 мл деионизированной воды раствор перемешивали в течение 30 мин, повышая температуру до 85–90 °C. Затем добавляли, повышая температуру, 2000 мл воды и 60 мл 30%-ной H₂O₂. Полученную смесь промывали 30%-ным раствором HCl для удаления сульфатов из раствора оксида графита. Порошок ПАНИ синтезировали по бескислотной технологии, описанной ранее [18]. Для получения композита ОГ-ПАНИ на первом этапе ОГ функционализировали аминогруппами простым сольвотермическим методом [19]. Для этого 100 мг ОГ диспергировали в

35 мл этиленгликоля, затем дисперсную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 30 мин и помещали в автоклав. Автоклав располагали в предварительно нагретую конвективную печь с температурой 180 °C на 6 ч. Затем автоклав охлаждали до температуры окружающей среды, суспензию промывали деионизированной водой и сушили при 70 °C в течение 6 ч. Композиты ОГ-ПАНИ были получены путем смешивания порошка ОГ-NH₂ с раствором анилина/персульфата аммония. Соотношение анилин/ОГ составляло 2:1. В случае композита ОГ-ПАНИ-Mn в указанный раствор добавляли сульфат марганца так, чтобы содержание Mn в образце составила 3 масс. %.

ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье инфракрасном спектрофотометре (ФСМ-1202) в режиме «пропускание» в диапазоне волновых чисел 350–4250 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹.

Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировались на двухлучевом спектрофотометре (Unico 2804, США) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм. Ширина запрещенной оптической зоны (E_g) исследуемых образцов определялась по методу Тауца:

$$(\alpha h\nu)^{1/N} = f(h\nu),$$

где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота фотонов, $n = 1/2$. E_g определялась путем экстраполяции касательной к линейной части спектра до пересечения с осью ($h\nu$).

Измерение удельной проводимости, концентрации и подвижности носителей заряда синтезированных материалов осуществлялось четырехзондовым холловским методом на приборе HMS-3000. Для этого образцы порошков спрессовали под давлением 30 ат в виде таблеток квадратной формы размером 7×7 мм и толщиной 1 мм. Измерения проводили при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

В результате холловских измерений было установлено (табл. 1), что электрическая про-

водимость мономатериалов значительно ниже, чем композитов. Так, удельная проводимость оксида графена и полианилина составила $1.12 \cdot 10^{-4}$ и $1.1 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹ соответственно. Для композитов наблюдается значительное увеличение удельной проводимости до 1.16 (ОГ-ПАНИ) Ом⁻¹·см⁻¹ и 0.78 Ом⁻¹·см⁻¹ (ОГ-ПАНИ-Mn) по сравнению с мономатериалами (ОГ, ПАНИ). Такое anomальное увеличение удельной проводимости может быть обусловлено π - π -стэкингом (межплоскостными взаимодействиями) между полимерной основой и пластинами оксида графена рис. 1 [20]. На поверхности и в порах оксида графена находятся ОН-группы, способствующие образованию водородных свя-

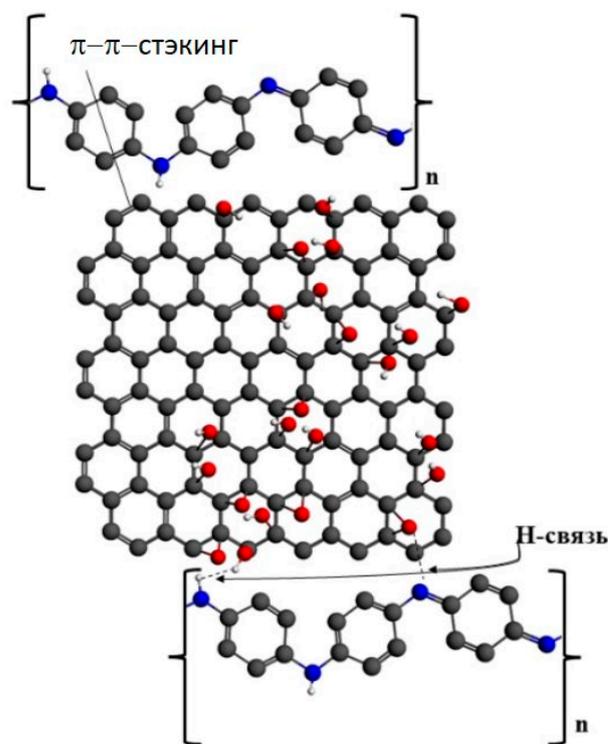


Рис. 1 Схематичное изображение взаимодействия оксида графена с полианилином (голубой – азот, красный – кислород, черный – углерод, белый – водород). Рисунок перерисован на основе рисунка из работы [19]

Таблица 1 Сравнительные электрофизические характеристики ОГ, ПАНИ, ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Mn, полученные при измерении четырехзондовым холловским методом

Характеристики	ОГ	ПАНИ	ОГ-ПАНИ	ОГ-ПАНИ-Mn
Объемная концентрация носителей заряда N , см ⁻³	$2.74 \cdot 10^{12}$	$6.04 \cdot 10^{10}$	$5.8 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{19}$
Подвижность носителей заряда μ , см ² /В·с	$2.5 \cdot 10^2$	$1.15 \cdot 10$	1.2	$3.6 \cdot 10^{-1}$
Удельное сопротивление R , Ом·см	$8.87 \cdot 10^3$	$8.9 \cdot 10^6$	$8.5 \cdot 10^{-1}$	1.27
Удельная проводимость S , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.78
Тип проводимости	<i>p</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип

зей между оксидом графена и азотом в бензоидных и хиноидных фрагментах полимерной цепи. Наличие растянутой водородной связи между полианилином и оксидом графена влияет на растяжение π -сопряженной связи в полимере. Кроме того, полимеризация на поверхности и в порах листов оксида графена ограничивает скручивание полимерной цепи, что играет важную роль в увеличении электропроводности [21]. При сравнении электрофизических параметров композитных материалов было установлено, что введение марганца снижает удельную проводимость с 1.16 до $0.78 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, при том, что концентрация носителей заряда у образца ОГ-ПАНИ-Mn выше, чем у ОГ-ПАНИ. Из этого следует, что проводимость композитных материалов обусловлена подвижностью носителей заряда, которая для марганецсодержащего материала заметно ниже ($3.6 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) по сравнению с образцом ОГ-ПАНИ ($1.2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$).

В УФ-видимых спектрах ПАНИ, ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn наблюдаются три полосы поглощения, характерные для перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ (пик А, А*), и плечо В, характерное для перехода $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 2, вставка). Пик А обусловлен π - π^* электронным переходом в бензольных кольцах и характерен для всех форм ПАНИ. Пик А* обусловлен поляронным/биполяронным переходом [22]. Длинноволновая особенность В связана с возбуждением электрона с высшей занятой молекулярной орбитали бензольных колец на низшую незанятую молекулярную орбиталь хиноидных колец [23], т. е. экситонным переходом от бензоидного фрагмента к хиноидному [24]. Пики А, А* отражают внутрицепные взаимодействия, а плечо В указывает как на внутрицепные, так и на межцепные взаимодействия. Определение ширины запрещенной зоны показано на примере ОГ, ПАНИ, ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn (рис. 2). Значения ширины запрещенной зоны E_g составляют 2.7 эВ для ОГ, 3.8 эВ для ПАНИ, 3.5 эВ для ОГ-ПАНИ и 3.6 эВ для ОГ-ПАНИ-Mn. Можно заметить, что добавление ОГ в полимерный образец приводит к уменьшению величины ширины запрещенной зоны (ОГ-ПАНИ). Это согласуется с более ранними результатами [25], где было показано, что запрещенная зона в системах ОГ-ПАНИ уменьшается при увеличении доли графена в композите. Оптическое поглощение в сопряженных полимерах может быть обусловлено переходом носителей заряда через запрещенную энергетическую щель. Уменьшение E_g обусловлено появлением новых уровней энергии возбуждения вследст-

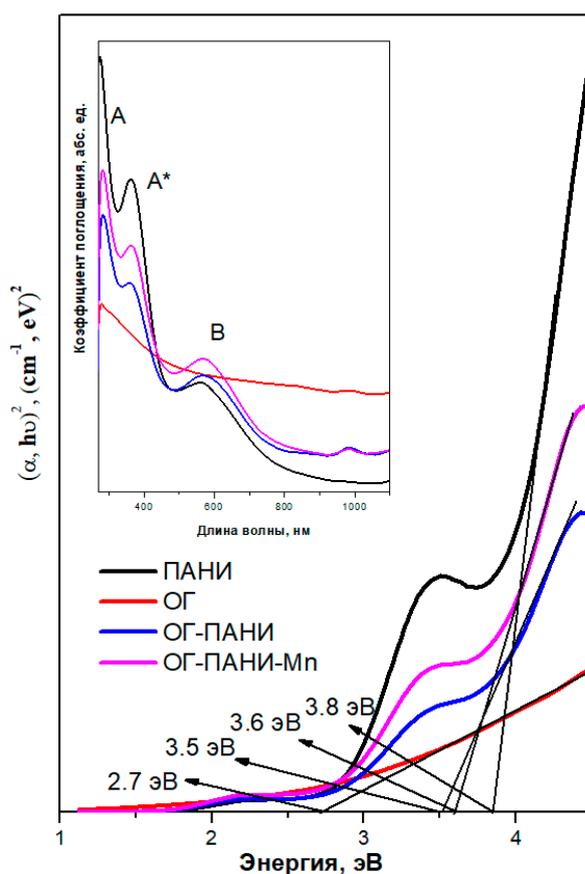


Рис. 2. УФ-видимые спектры (вставка) и оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) ОГ, ПАНИ, ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn

вие переноса заряда с ОГ на ПАНИ. Добавление марганца увеличивает запрещенную зону образца ОГ-ПАНИ-Mn, предположительно, вследствие упорядочения структуры. Это приводит к уменьшению количества локализованных состояний в запрещенной зоне, способствуя ее увеличению. Как следствие, наблюдается снижение удельной проводимости при одновременном уменьшении подвижности носителей заряда.

Для ИК спектров ПАНИ характерно наличие полос поглощения, соответствующих $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ колебаниям бензоидных и хиноидного колец, расположенных при 1582 и 1505 см^{-1} . Пики при 1297 и 1306 см^{-1} связаны с $\text{C}=\text{N}$ колебаниями вторичных ароматических аминов [26]. А так же наблюдается наличие полосы валентных колебаний в группе $\text{O}-\text{H}$, примерно, от 3650 до 3050 см^{-1} . При функционализации оксида графена амином появляются полосы, перекрывающиеся с $\text{O}-\text{H}$ группой при 3433 , 1726 и 1619 см^{-1} . Полосы поглощения между 3285 и 3527 см^{-1} обусловлены растяжением связей $\text{N}-\text{H}$ в аминных группах, а полоса при 1580 см^{-1} – растяжением связей $\text{N}-\text{H}$

в той же плоскости. При образовании композита ОГ-ПАНИ проявляются три полосы при 1481, 1293 см^{-1} и в диапазоне $\sim 1235\text{--}1022 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебанию C=C бензольного кольца, колебанию C-N бензольного кольца и валентному колебанию C-N ароматических аминов (рис. 3) [18, 27]. При добавлении ионов марганца в композит ОГ-ПАНИ наблюдалось смещение полос (рис. 3), соответствующих характеристическим колебаниям C=C, C-N, N=C и C-H в ОГ-ПАНИ-Mn в область более низких частот в сравнении с ОГ-ПАНИ, что свидетельствует о взаимодействии ОГ-ПАНИ с катионами металлов.

4. Заключение

Сравнение электрофизических характеристик композитных систем состава ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn с мономатериалами ОГ и ПАНИ показало, что электрическая проводимость мономатериалов значительно меньше, чем композитов. При образовании композитов наблюдается аномальное увеличение электропроводности, что может быть обусловлено межфазными взаимодействиями между полимерной основой и пластинами оксида графена, который эффективен для улучшения проводящих свойств материалов. Было показано, что проводимость композитных материалов обусловлена подвижностью носителей заряда. Ширина оптической запрещенной зоны (E_g) композита ОГ-ПАНИ уве-

личивается при добавлении металла, но уменьшается по сравнению с ПАНИ. Уменьшение E_g обусловлено появлением новых уровней энергии возбуждения, вследствие переноса заряда с ОГ на ПАНИ. Добавление марганца увеличивает запрещенную зону образца ОГ-ПАНИ-Mn, предположительно, вследствие упорядочения структуры. Это приводит к уменьшению количества локализованных состояний в запрещенной зоне, способствуя ее увеличению. Смещение характеристических полос колебаний C=C, C-N, N=C и C-H в ОГ-ПАНИ-Mn в область более низких частот свидетельствует о ковалентном взаимодействии композита ОГ-ПАНИ с катионами марганца.

Заявленный вклад авторов

Недоедкова О. В. – ИК и УФ измерения, анализ результатов, оформление текста и рисунков. Мясоедова Т. Н. – разработка технологии синтеза и синтез образцов, измерения методом Холла, написание текста статьи. Яловега Г. Э. – концепция статьи, руководство исследованием, написание текста статьи

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.

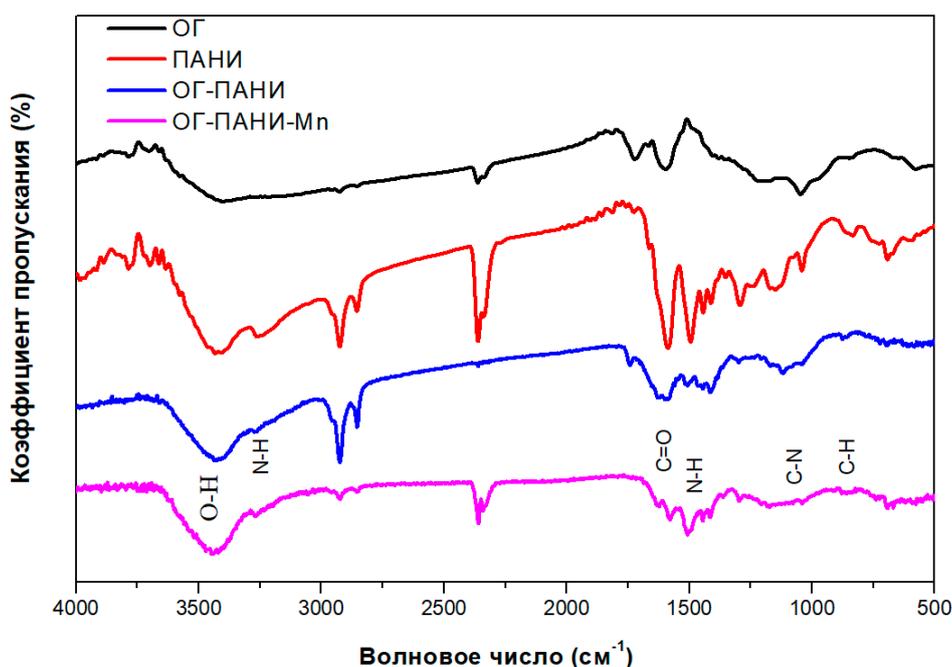


Рис. 3. ИК-спектры ОГ, ПАНИ, ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Mn

Список литературы

1. Баскаков С. А., Шульга Ю. М., Баскакова Ю. В., ... Гусев А. Л. Новые композитные материалы на основе восстановленного оксида графена и полианилина для электродов суперконденсаторов высокой емкости. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2012;12(116): 66–76.
2. Yang D. Application of nanocomposites for supercapacitors: Characteristics and properties. *Nanocomposites – New Trends and Developments*. 2012. <https://doi.org/10.5772/50409>
3. Salvatierra R. V., Zitzer G., Savu S.-A., ... Rosco M. L. M. Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations. *Synthetic Metals*. 2015;203: 16–21 <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.034>
4. Singh G., Kumar Y., Husain S. Fabrication of symmetric polyaniline/nano-titanium dioxide/activated carbon supercapacitor device in different electrolytic mediums: Role of high surface area of carbon and facile interactions with nano-titanium dioxide for high-performance supercapacitor. *Energy Technology*. 2023;11(1): 2200931. <https://doi.org/10.1002/ente.202200931>
5. Savić M., Janošević Ležaić A., Gavrilov N., ... Ćirić-Marjanović G. Carbonization of MOF-5/polyaniline composites to N, O-doped carbon/ZnO/ZnS and N, O-doped carbon/ZnO composites with high specific capacitance, specific surface area and electrical conductivity. *Materials*. 2023;16(3): 1018. <https://doi.org/10.3390/ma16031018>
6. Lv P., Tang X., Zheng R., Ma X., Yu K., Wei W. Graphene/polyaniline aerogel with superelasticity and high capacitance as highly compression-tolerant supercapacitor electrode. *Nanoscale Research Letters*. 2017;12(1): 1–11. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2395-z>
7. Wang S., Tan Z., Li Y., Sun L., Zhang T. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. *Thermochimica Acta*. 2006;441(2): 191–194. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.020>
8. Sawarkar M., Pande S. A., Agrawal P. S. Synthesis and characterization of polyaniline doped metal oxide nanocomposites. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2015;2(9): 2427–2432. Режим доступа: <https://www.irjet.net/archives/V2/i9/IRJET-V2I9295.pdf>
9. Mostafaei A., Zolriasatein A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012;22(4): 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.002>
10. Chen L., Sun L., Luan F., ... Liu, X. X. Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles. *Journal of Power Sources*. 2010;195(11):3742–3747. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.036>
11. Lei X., Su Z. Conducting polyaniline coated nano silica by in situ chemical oxidative grafting polymerization. *Polymer Advanced Technology*. 2007;18(6): 472–476 <https://doi.org/10.1002/pat.905>
12. Горшков Н. В., Яковлева Е. В., Краснов В. В., ... Яковлева А. В. Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена. *Журнал прикладной химии*. 2021;94(3): 388–396. <https://doi.org/10.31857/S0044461821030142>
13. Shao Y., El-Kady M. F., Wang L. J., ... Kaner R. B. Graphene-based materials for flexible supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2015;44: 3639–3665. <https://doi.org/10.1039/c4cs00316k>
14. Cai Y., Ke Q., Zhang G., Feng Y. P., Vivek B. S., Zhang Y. W. Giant phononic anisotropy and unusual anharmonicity of phosphorene: interlayer coupling and strain engineering. *Advanced Functional Materials*. 2015;25: 2230e6. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404294>
15. Wang G. K., Sun X., Lu F. Y., ... Lian J. Flexible pillared graphene-paper electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors. *Small*. 2012;8: 452e9. <https://doi.org/10.1002/sml.201101719>
16. Moussa M., El-kady M. F., Zhao Z. Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes. *Nanotechnology* 2016;27(44): 42001–42021. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/44/442001>
17. Kumar R., Jahan K., Nagarale R. K., Sharma A., Long N. Lasting electro-osmotic pump with polyaniline-wrapped aminated graphene electrodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015;7(1): 593–601. <https://doi.org/10.1021/am506766e>
18. 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 синтезом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 569–578. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2367>
19. Мясоедова Т. Н., Недоедкова О. В., Калусулингам Р., Михейкин А. С., Константинов А. С., Яловега Г. Э. Морфология, молекулярная и электронная структура композитного материала на основе оксида графена и полианилина. *Физика твердого тела*. 2023;65(12): 2064–2067. <https://doi.org/10.61011/FTT.2023.12.56723.4935k>
20. Konwer S., Guha A. K., Dolui S. K. Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials. *Journal of Materials Science*. 2013;48: 1729–1739. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6931-z>

21. Konwer S. Graphene oxide-polyaniline nanocomposites for high performance supercapacitor and their optical, electrical and electrochemical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016;27(4): 4139–4146. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4273-3>
22. Mallick K., Witcomb M. J., Dinsmore A., Scurrill M. S. Polymerization of aniline by cupric sulfate: A facile synthetic route for producing polyaniline. *Journal of Polymer Research*. 2006;13: 397–401. <https://doi.org/10.1007/s10965-006-9057-7>
23. Hu F., Li W., Zhang J., Meng W. Effect of graphene oxide as a dopant on the electrochemical performance of graphene oxide/polyaniline composite. *Journal of Materials Science and Technology*. 2014;30(4): 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.009>
24. Lu X., Yu Y., Chen L., Mao H., Zhang W., Wei Y. Preparation and characterization of polyaniline microwires containing CdS nanoparticles. *Chemical Communications*. 2004;13: 1522–1523. <https://doi.org/10.1039/B403105A>
25. Harish C., Sai Sreeharsha V., Santhosh C., ... Nirmala Grace A. Synthesis of polyaniline/graphene nanocomposites and its optical, electrical and electrochemical properties advanced science. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2013;5(2): 140–148. <https://doi.org/10.1166/ asem.2013.1237>
26. Myasoedova T. N., Moiseeva T. A., Kremennaya M. A., Tirkeshov A., Yalovega G. E. Structure and electrochemical properties of PANI/ZrO_x and PANI/SiO_x composites. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49(8): 4707–4713. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08170-2>
27. Lai L., Chen L., Zhan D., ... Lin J. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon*. 2011;49: 3250–3257. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.051>

Информация об авторах

Мясоедова Татьяна Николаевна, к. т. н., доцент, в. н. с. Института нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет (Таганрог, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2891-7780>
tnmyasoedova@sfedu.ru

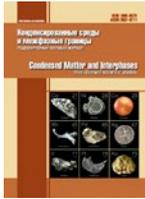
Недоедкова Ольга Вадимовна, аспирант 2-го года обучения, ассистент преподавателя кафедры физики наносистем и спектроскопии физического факультета, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1274-8449>
olga.nedoedkova@mail.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 18.11.2023, одобрена после рецензирования 29.11.2023; принята к публикации 01.12.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.622.4

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11814>**Спонтанный фотомагнитоэлектрический эффект в эпитаксиальных слоях ферромагнитного GaMnAs**П. Б. Парчинский¹✉, А. С. Газизулина¹, Р. А. Нусретов²¹Национальный университет Узбекистана,
ул. Университетская, 4, Ташкент 100174, Узбекистан²Узбекско-Японский молодежный центр инноваций,
ул. Университетская, 2-В, Ташкент 100095, Узбекистан**Аннотация**

В настоящей работе приводятся результаты исследования спонтанного фотомагнитоэлектрического (ФМЭ) эффекта в эпитаксиальных слоях GaMnAs, находящихся в состоянии ферромагнитного упорядочения. Целью работы являлось изучение температурной зависимости спонтанного ФМЭ эффекта, определяемого вдоль кристаллических осей [110] и $[1\bar{1}0]$.

Объектом исследования служили слои GaMnAs с содержанием Mn 2.9 атомных процента, полученные методом низкотемпературной молекулярно лучевой эпитаксии на полуизолирующей подложке GaAs (001). Показано, что при температурах ниже температуры Кюри, при освещении исследованных эпитаксиальных слоев GaMnAs в них возникает поперечная разность потенциалов (фотоЭДС). Возникновение этой фотоЭДС связано с фотомагнитоэлектрическим эффектом, заключающимся в разделении фотогенерированных носителей заряда собственным магнитным полем полупроводниковой матрицы, находящейся в состоянии ферромагнитного упорядочения.

Впервые определена температурная зависимость собственного фотомагнитоэлектрического эффекта, измеренного вдоль кристаллографических осей [110] и $[1\bar{1}0]$ эпитаксиального слоя GaMnAs. Обнаружено, что величина фотоЭДС, измеренная вдоль кристаллической оси [110], демонстрирует максимум при температурах 35–40 К, в то время как величина фотоЭДС, определённая вдоль оси $[1\bar{1}0]$, монотонно увеличивается с понижением температуры. Немонотонный характер температурной зависимости фотомагнитоэлектрического эффекта, наблюдаемый вдоль оси [110], может быть обусловлен переориентацией оси легчайшего намагничивания исследуемого образца с понижением температуры.

Ключевые слова: GaMnAs, фотомагнитоэлектрический эффект, молекулярно-лучевая эпитаксия, ферромагнитное упорядочение, температура Кюри, фотопроводимость

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Агенства Инновационного развития при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан в рамках научного проекта № FZ-2020092435.

Для цитирования: Парчинский П. Б., Газизулина А. С., Нусретов Р. А. Спонтанный фотомагнитоэлектрический эффект в эпитаксиальных слоях ферромагнитного GaMnAs. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 111–116. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11814>

For citation: Parchinskiy P. B., Gazizulina A. S., Nusretov R. A. Spontaneous photomagnetolectric effect in ferromagnetic GaMnAs epitaxial layers. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 111–116. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11814>

✉ Парчинский Павел Борисович, e-mail: p.parchinskiy@nuu.uz

© Парчинский П. Б., Газизулина А. С., Нусретов Р. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время полупроводниковые твердые растворы GaMnAs, полученные при помощи метода низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (НТ МЛЭ), привлекают значительный интерес исследователей, работающих в области полупроводникового материаловедения. Интерес к этим материалам обусловлен тем, что в условиях роста эпитаксиальных слоев при низких (250–300 °С) температурах возможно получение твердых растворов GaMnAs с концентрацией Mn, многократно превышающей предел его растворимости в полупроводниковой матрице арсенида галлия [1–2]. Присутствие значительной концентрации магнитных ионов Mn делает возможным возникновение состояния ферромагнитного упорядочения в эпитаксиальных слоях GaMnAs, в результате чего данные материалы обладают комбинацией полупроводниковых и магнитных свойств, недостижимой для материалов, получаемых традиционными методами [3–5].

Как известно, наличие спонтанной намагниченности при температурах ниже температуры Кюри (T_c) в ферромагнитных материалах делает возможным возникновение в этих материалах собственных (спонтанных) гальваномагнитных эффектов, наблюдаемых в отсутствие внешнего магнитного поля [6–8]. Среди таких эффектов в GaMnAs наиболее изученными являются эффект Холла и Эффект Нернста, получившие названия аномальный (спонтанный) эффект Холла и аномальный эффект Нернста [9–11]. В то же время необходимо отметить, что в эпитаксиальных слоях GaMnAs, полученных методом НТ МЛЭ на подложках GaAs, реализуется возможность возникновения спонтанного фотомагнитоэлектрического (ФМЭ) эффекта, заключающегося в возникновении поперечной разности потенциалов (фотоЭДС) при освещении данных материалов при нулевых значениях внешнего магнитного поля [12]. Действительно, в эпитаксиальных GaMnAs, выращенных на подложках GaAs, ось легчайшего намагничивания, а, следовательно, и вектор спонтанной намагниченности M_0 , лежат в плоскости пленки [13, 14]. Тогда при освещении поверхности эпитаксиального слоя, поток фотогенерированных носителей заряда, направленный от поверхности в глубину объема эпитаксиального слоя, будет перпендикулярен вектору M_0 , что обуславливает возможность возникновения поперечной фотоЭДС. Однако к настоящему моменту фотомагнитоэлектрические

эффекты в GaMnAs остаются практически неисследованными. В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось изучение возможности наблюдения спонтанного ФМЭ эффекта в эпитаксиальных слоях GaMnAs, находящихся в состоянии ферромагнитного упорядочения, а также исследование зависимости величины этого эффекта от температуры и кристаллографической ориентации.

2. Экспериментальная часть

Исследованные в данной работе эпитаксиальные слои GaMnAs были получены посредством метода НТ МЛЭ на полуизолирующей GaAs (001) подложке. Перед нанесением слоев GaMnAs для залечивания дефектов подложки при температуре $T_s = 580–600$ °С выращивался буферный слой GaAs толщиной 200 нм. Затем температура подложки опускалась до 250 °С для выращивания слоев GaMnAs. Толщина получаемых эпитаксиальных слоев GaMnAs составляла 300 нм. В целом технология получения эпитаксиальных слоев, исследуемых в данной работе, аналогична описанной в [15]. Качество получаемых слоев контролировалось при помощи метода рентгеноструктурного анализа и, в процессе выращивания, при помощи метода отраженных быстрых электронов. Оба метода показали, что полученные эпитаксиальные пленки являются кристаллически однородными и не содержат включений дополнительных кристаллических фаз. Концентрация Mn в GaMnAs определялась при помощи энергодисперсионного рентгеновского (EDX) детектора электронного микроскопа JEOL JSM IT 200 и составляла 2.9 атомных процента. Для исследования магнитотранспортных свойств и ФМЭ эффекта на поверхности образцов при помощи фотолинтографии был сформирован рисунок, состоящий из двух взаимно перпендикулярных полос с боковыми контактами (так называемый мостик Холла). Данные полоски были ориентированы вдоль кристаллических осей [110] и $[1\bar{1}0]$. Для создания контактов к поверхности GaMnAs использовался индиевый припой, наносимый на поверхность эпитаксиального слоя при температурах 220–230 °С.

3. Результаты и обсуждение

Значение температуры Кюри (T_c) исследуемого эпитаксиального слоя определялось из температурной зависимости его сопротивления (R). Авторами [16] было показано, что в окрестностях перехода парамагнетик – ферромагнетик

на температурных зависимостях $R(T)$ в GaMnAs наблюдается особенность в виде точки перегиба, связанная с изменением доминирующего механизма рассеяния носителей заряда. Положение данной точки перегиба позволяет с высокой точностью определить значение T_C . На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления $R(T)$ и его первой производной $dR(T)/dT$ исследуемого эпитаксиального слоя GaMnAs. Измерение зависимости $R(T)$ проводилось в темноте, в отсутствие внешнего магнитного поля. Для удобства представления величина $R(T)$ нормирована к величине $R(300)$, где $R(300)$ – сопротивление образца при комнатной температуре. Значения $dR(T)/dT$ определялись численным дифференцированием зависимости $R(T)$.

На представленной на рис. 1б температурной зависимости $dR(T)/dT$ наблюдается ярко выраженный минимум, соответствующий точке перегиба на зависимости $R(T)$. Положение этого минимума позволяет определить значение температуры Кюри исследуемого эпитаксиального слоя T_C в интервале 80–85 К. Отметим, что при температурах выше T_C сопротивление образца монотонно увеличивается с понижением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере электропроводности исследуемых эпитаксиальных слоев GaMnAs.

Для исследования ФМЭ эффекта исследуемые образцы освещались светом белого светодиода, интенсивность освещения контролировалась величиной тока I_L , протекающего через светодиод. Освещение образцов сопровождалось уменьшением их сопротивления, что свидетельствует о наличии в GaMnAs эффектов фотопроводимости. На рис. 2 представлена температурная зависимость фотопроводимости исследуемых образцов, определенная при значении $I_L = 1-3$ мА. Фотопроводимость образцов характеризовалась величиной ΔR , определяемой как $\Delta R = (R_1 - R_0)/R_0$, где R_0 – представляет собой темновое сопротивление образца, R_1 – сопротивление образца при включенном светодиоде. Как видно из представленных зависимостей, фотопроводимость в исследованных образцах начинает наблюдаться при температурах около 100 К, при этом величина ΔR монотонно увеличивается с понижением температуры измерений. Такое поведение температурной зависимости фотопроводимости кажется достаточно ожидаемым, если учесть, что при полупроводниковом характере электропроводности концентрация носителей заряда монотонно уменьшается с понижением температуры.

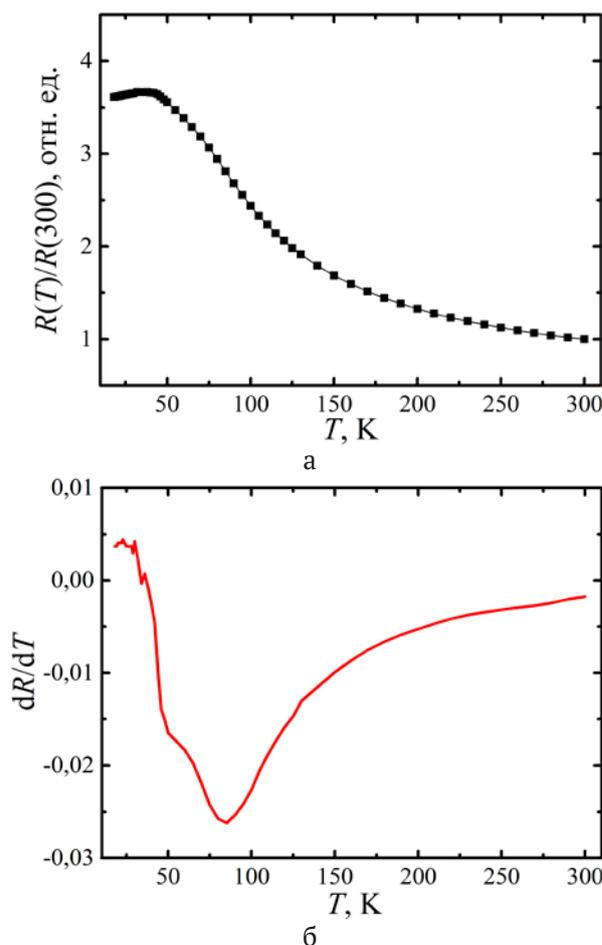


Рис. 1. а – температурная зависимость сопротивления эпитаксиального слоя GaMnAs, нормированного к величине сопротивления, определенного при 300 К ($R(300)$); б – температурная зависимость величины dR/dT эпитаксиального слоя GaMnAs

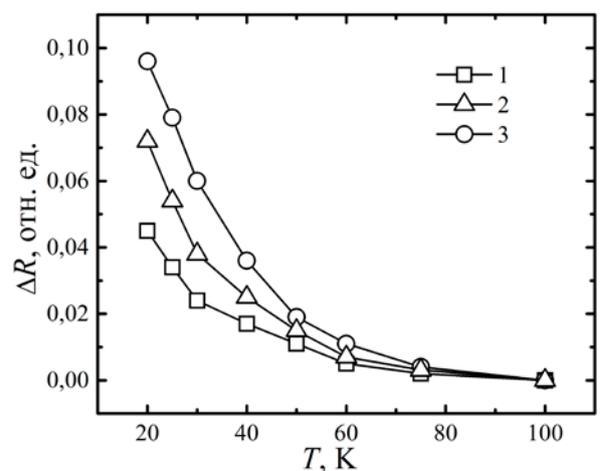


Рис. 2. Температурная зависимость фотопроводимости GaMnAs, измеренная при различных значениях протекающего через светодиод тока: 1 – $I_L = 1$ мА; 2 – $I_L = 2$ мА; 3 – $I_L = 3$ мА

Очевидно, что если число фотогенерированных носителей заряда в полупроводниковой матрице не зависит (или слабо зависит) от температуры, то разность между световым и темновым сопротивлением образца и, следовательно, величина ΔR будут увеличиваться с понижением температуры. В то же время при температурах выше 100 К концентрация фотогенерируемых носителей заряда пренебрежимо мала по сравнению с термодинамически равновесной концентрацией носителей заряда в GaMnAs, вследствие чего эффект фотопроводимости при этих температурах практически отсутствует.

На рис. 3 представлены зависимости величины фотоЭДС – U_1 в исследованном эпитаксиальном слое от температуры, измеренные вдоль кристаллических осей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ при значениях $I_L = 2$ и 3 мА. Из представленных зависимостей видно, что величина U_1 растет с увеличением освещенности поверхности образца. Тот факт, что фотоЭДС в исследуемых образцах начинает наблюдаться только при температурах ниже T_C , на наш взгляд, свидетельствует о том, что данная фотоЭДС обусловлена ФМЭ эффектом, возникающим вследствие разделения потока фотогенерированных носителей заряда собственным магнитным полем полупроводниковой матрицы, находящейся в состоянии ферромагнитного упорядочения. Отметим, что величина U_1 , измеренная вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$, равномерно увеличивается с понижением температуры, в то время как на температурной зависимости величины U_1 , измеренной вдоль оси

$[110]$, наблюдается локальный максимум при температурах 34–36 К.

Различие в характере температурной зависимости величины U_1 , измеренной вдоль различных кристаллических осей, можно объяснить принимая во внимание тот факт, что величина ФМЭ эффекта зависит как от абсолютной величины вектора M_0 , так и от его ориентации относительно направления, вдоль которого проводятся измерения. Очевидно, что при заданном значении намагниченности образца, значение U_1 будет изменяться от максимальных значений – в случае, когда измерения будут проводиться в направлении перпендикулярном направлению вектора M_0 , до нуля – в случае, когда измерения будут проводиться вдоль направления, совпадающего с направлением вектора M_0 . В отсутствие внешнего магнитного поля вектор намагниченности будет ориентирован в направлении оси легчайшего намагничивания образца. В GaMnAs степень ферромагнитного упорядочения, а следовательно, и абсолютная величина вектора M_0 монотонно увеличиваются с понижением температуры. В то же время согласно существующим экспериментальным данным в эпитаксиальных слоях GaMnAs, находящихся в состоянии ферромагнитного упорядочения, ориентация оси легчайшего намагничивания не является постоянной, а зависит от доминирующего типа магнитокристаллической анизотропии, и изменяется при изменении температуры [17, 18]. При независимой от температуры концентрации фотогенерированных носителей заряда температурная зависимость величины U_1 будет с одной стороны определяться температурной зависимостью абсолютной величины вектора M_0 , с другой – температурной зависимостью его ориентации относительно кристаллографических осей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. С учетом вышесказанного, немонотонность температурной зависимости U_1 , наблюдаемая вдоль оси $[110]$, может быть обусловлена уменьшением угла между вектором M_0 и данной кристаллографической осью при температурах 35–40 К. При этом угол между вектором намагниченности образца и кристаллографической осью $[1\bar{1}0]$, напротив, увеличивается, о чем свидетельствует увеличение скорости изменения значений U_1 , наблюдаемое для данной оси при тех же значениях температуры. Данная ситуация может быть, в частности, реализована, если при понижении температуры происходит переориентация оси легчайшего намагничивания в плоскости эпитаксиального слоя от направле-

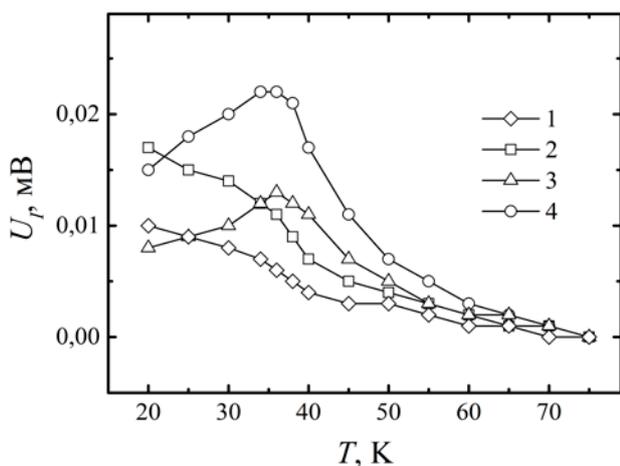


Рис. 3. Температурная зависимость величины фотоЭДС, измеренная вдоль кристаллических осей $[1\bar{1}0]$ (кривые 1 и 2) и $[110]$ (кривые 3 и 4) при значениях $I_L = 2$ мА; (кривые 1 и 3) и $I_L = 3$ мА (кривые 2 и 4)

ния $\langle 110 \rangle$ к направлению $\langle 100 \rangle$, наблюдаемая в GaMnAs авторами работ [17–19].

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при температурах ниже T_c при освещении исследованных эпитаксиальных слоев GaMnAs, в них возникает поперечная фотоЭДС, которая может быть обусловлена спонтанным ФМЭ эффектом в полупроводниковой матрице, находящейся в состоянии ферромагнитного упорядочения. Данный эффект связан с взаимодействием потока фотогенерированных носителей заряда с собственным магнитным полем полупроводниковой матрицы. Авторами впервые были проведены исследования температурной зависимости спонтанного ФМЭ эффекта для кристаллографических осей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Показано, что температурная зависимость величины ФМЭ эффекта, измеренного вдоль кристаллических осей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ эпитаксиального слоя GaMnAs, имеет существенно различный характер. Наблюдаемые различия связаны, на наш взгляд, с тем, что величина спонтанного ФМЭ эффекта определяется как абсолютной величиной намагниченности образца, так и ориентацией вектора намагниченности M_0 относительно кристаллических осей эпитаксиального слоя, вдоль которых проводились измерения величины фотоЭДС. В этом случае немонотонный характер величины фотоЭДС, измеренной вдоль кристаллической оси $[110]$, может быть обусловлен изменением ориентации оси легчайшего намагничивания эпитаксиального слоя от направления $\langle 110 \rangle$ к направлению $\langle 100 \rangle$, наблюдаемого при понижении температуры, сопровождаемого уменьшением угла между направлением вектора спонтанной намагниченности и кристаллической осью $[110]$.

Заявленный вклад авторов

Парчинский П. Б. – научное руководство, концепция исследования, итоговые выводы, проведение исследования, написание и редактирование текста. Газизулина А. С. – проведение исследования, обработка результатов исследования, написание и редактирование текста, подготовка статьи к публикации. Нусретов Р. А. – проведение исследования, обработка и интерпретация 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

- Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*. 1998;281(5379): 951–956. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
- Pross A., Bending S., Edmonds K., Champion R. P., Foxon C. T., Gallaher B. Magnetic domain imaging of ferromagnetic GaMnAs films. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(11): 7399–7401. <https://doi.org/10.1063/1.1669113>
- Иванов В. А., Аминов Т. Г., Новоторцев В. М., Калинин В. Т. Спинтроника и спинтронные материалы. *Известия академии наук. Серия химическая*. 2004;11: 2255–2303.
- Men'shov V. K., Tugushev V. V., Caprara S., Chulkov E. V. Proximity-induced spin ordering at the interface between a ferromagnetic metal and a magnetic semiconductor. *Physical Review B*. 2010;81(23): 235212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.235212>
- Димитриев Г. С., Крайнов И. В., Сапега В. Ф., Аверкиев Н. С., Debus J., Lahderanta E. Энергетическая структура одиночного акцептора Mn в GaAs:Mn. *Физика твердого тела*. 2018;60(8): 1556–1565. <https://doi.org/10.21883/FIT.2018.08.46242.22Gr>
- Onoda S., Sugimoto N., Nagaosa N. Quantum transport theory of anomalous electric, thermoelectric, and thermal Hall effects in ferromagnets. *Physical Review B*. 2008;77(16): 165103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.165103>
- Nagaosa N., Sinova J., Onoda S., MacDonald A. H., Ong N. P. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*. 2010;82(2): 1539–1592. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1539>
- Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., Prejbeanu I.-L., Dieny B., Pirro P., Hillebrands B. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020;509: 166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
- Pu Y., Chiba D., Matsukura F., Ohno H., Shi J. Mott relation for Anomalous Hall and Nernst effects in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnetic semiconductors. *Physical Review Letters*. 2008;101(11): 117208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.117208>
- Chiba D., Nishitani Y., Matsukura F., Ohno H. Properties of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ with high Mn composition ($x > 0.1$). *Applied Physics Letters*. 2007;90(12): 122503. <https://doi.org/10.1063/1.2715095>
- Chiba D., Werpachowska A., Endo M., Nishitani Y., Matsukura F., Dietl T., Ohno H. Anomalous Hall Effect in Field-Effect Structures of (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*. 2010;104(10): 106601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.106601>
- Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. *Физика полупроводников*. М.: Наука; 1990. 688.

13. Brunner K., Gould C., Schmidt G., Molenkamp L. W. Structure, ferromagnetism and magnetotransport of epitaxial (Ga,Mn)As/GaAs structures. *Physica Status Solidi (a)*. 2006;203(14): 3565–3573. <https://doi.org/10.1002/pssa.200622382>
14. Sadowski J., Domagała J. Z., ... Ilver L. Structural properties of MBE grown GaMnAs layers. *Thin Solid Films*. 2000;367(1-2): 165–167. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00681-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00681-7)
15. Yoon I. T., Kang T. W., Kim D. J. Analysis of magnetic field dependent mobility in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xAs$ layers. *Solid State Communications*. 2006;137(3): 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.10.004>
16. Kojima E., Héroux J. B., ... Kuwata-Gonokami M. Experimental investigation of polaron effects in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ by time-resolved and continuous-wave midinfrared spectroscopy. *Physical Review. B*. 2007;76(19): 195323. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195323>
17. Wang K. Y., Edmonds K. W., Campion R. P., Zhao L. X., Foxon C. T., Gallagher B. L. Anisotropic magnetoresistance and magnetic anisotropy in high-quality (Ga,Mn)As films. *Physical Review. B*. 2005;72(8): 085201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085201>
18. Hamaya K., Taniyama T., Kitamoto Y., Moriya R., Munekata H., Magnetotransport study of temperature dependent magnetic anisotropy in a (Ga,Mn)As epilayer. *Journal of Applied Physics*. 2003;94(12): 7657–7661. <https://doi.org/10.1063/1.1629134>
19. Lee S., Lee S., Bac S.-K., Choi S., Liu X., Dobrowolska M., Furdyna J. K. Spin-orbit-induced effective magnetic field in GaMnAs ferromagnetic semiconductor. *IEEE Transactions on Magnetism*. 2019;55(2): 2400206. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2862867>

Информация об авторах

Парчинский Павел Борисович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и полимеров, Национальный университет Узбекистана (Ташкент, Узбекистан).

<https://orcid.org/0009-0008-3812-9383>
p.parchinskiy@nuu.uz

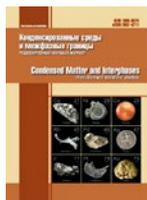
Газизулина Алиса Сергеевна, м. н. с. кафедры физики полупроводников и полимеров, Национальный университет Узбекистана (Ташкент, Узбекистан).

<https://orcid.org/0009-0003-8598-2479>
alice.galashina@gmail.com

Нусретов Рафаэль Айдинович, к. ф.-м. н., н. с. Узбекско-Японского молодежного центра инноваций (Ташкент, Узбекистан).

<https://orcid.org/0000-0002-4007-2039>
rnusretov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023; одобрена после рецензирования 18.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.793.3:620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

Электрохимическая активность Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, в реакции выделения водорода

И. В. Петухов✉, В. И. Кичигин

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение электрохимической активности Ni-P покрытий, отличающихся содержанием фосфора и структурой, в реакции выделения водорода (РВВ) и выявление причин их высокой активности в изучаемой реакции.

Покрытия осаждали из раствора химического никелирования, содержание фосфора в покрытиях (от 4.8 до 8.0 масс. %) варьировалось за счет изменения pH раствора. Установлено, что в ходе катодной поляризации в 0.5 М H₂SO₄ происходит дополнительная активация поверхности в результате растворения поверхностного слоя покрытия, удаления фосфора из поверхностного слоя и развития поверхности электрода. Из исследованных покрытий наиболее склонны к катодной активации покрытия, содержащие 4.8 % фосфора. Покрытия с содержанием фосфора 8.0 % менее всего склонны к катодной активации.

Близкая электрохимическая активность исследованных покрытий (с учетом фактора шероховатости) в РВВ указывает на то, что в результате катодной поляризации состав тонкого поверхностного слоя, на котором протекает катодная реакция, примерно одинаков независимо от исходного содержания фосфора.

Ключевые слова: химическое Ni-P покрытие, электрохимическая активность, реакция выделения водорода, фактор шероховатости, электродная емкость

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

Для цитирования: Петухов И. В., Кичигин В. И. «Электрохимическая активность Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, в реакции выделения водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 117–126. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

For citation: Petukhov I. V, Kichigin V. I. Electrochemical activity of electroless Ni-P coatings in the hydrogen evolution reaction. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 117–126. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Петухов И. В., Кичигин В. И., 2024



1. Введение

Электрохимическая активность Ni-P сплавов в реакции выделения водорода (РВВ) исследуется в течение достаточно продолжительного времени [1–13]. Это связано с тем, что данные сплавы имеют высокую электрохимическую активность в данной реакции. В то же время причины этой активности однозначно еще не установлены.

В ряде работ [3] предполагается, что высокая каталитическая активность обусловлена аморфной структурой покрытий; переход аморфной структуры покрытий в кристаллическую структуру вызывает снижение каталитической активности. В других работах высокая каталитическая активность Ni-P покрытий, имеющих кристаллическую структуру, объясняется развитой поверхностью покрытий [2, 4].

Была обнаружена корреляция каталитической активности сплавов Ni-P с их способностью абсорбировать достаточно большое количество водорода [5]. Абсорбированный водород изменяет электронную структуру сплавов, что сказывается на их каталитической активности в РВВ.

Утверждается [6], что Ni-P сплавы, полученные электроосаждением, более активны в РВВ по сравнению со сплавами, полученными химическим осаждением. Каталитическая активность Ni-P сплавов связывается с наличием в них внутренних напряжений, поскольку активность компактных покрытий была значительно выше активности прессованных пористых электродов, изготовленных из тех же компактных покрытий (напряжения в пористых электродах отсутствовали). Низкой также была активность электроосажденных сплавов, полученных при температуре выше 338 К и имевших достаточно низкие внутренние напряжения. Тафелевские наклоны для покрытий, полученных при низкой температуре, находились в пределах 0.065–0.100 В, тогда как электроды, приготовленные при температуре выше 338 К, имели наклоны в интервале 0.19–0.27 В.

В работе [7] исследована электрокаталитическая активность химически осажденных Ni-P покрытий с различным содержанием фосфора (4–13.8 ат. %) в РВВ в щелочных растворах. На поляризационных кривых было выделено два тафелевских участка: первый участок имел наклон свыше 0.15 В, второй участок – более 0.3 В. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено формирование гидридной фазы NiH_x при 1 ч катодной поляризации покрытий. В то

же время каталитическая активность свежеосажденных покрытий несколько ниже активности поликристаллического никеля. Активность несколько увеличивалась после отжига покрытий при температуре 400 °С, а также после предварительного многократного циклирования в широкой области потенциалов. В работе [8] наблюдалась более высокая активность химически осажденных Ni-P покрытий с меньшим содержанием фосфора.

В работах [9, 10] исследована РВВ на сплавах Ni-P различного состава, полученных электроосаждением. Установлено, что покрытия, полученные в гальваностатическом режиме, обладают более высокой активностью по сравнению с покрытиями, полученными в потенциостатическом режиме. В зависимости от состава сплавов природа активности различна: истинной активностью обладают сплавы, содержащие не более 6.5 масс. % фосфора, тогда как сплавы, обогащенные фосфором (≤ 12.6 %), увеличивают скорость реакции за счет развития поверхности. В то же время механизм РВВ не зависит от содержания фосфора в покрытиях, но изменяется с ростом перенапряжения.

В связи с поиском эффективных катодных материалов для РВВ интерес к изучению активности Ni-P сплавов не ослабевает [11–14]. Исследовались покрытия Ni-P, по химическому составу соответствующие фосфиду никеля Ni_2P , который, как считается, обладает высокой активностью в РВВ [12, 13]. Активность полученных аморфных покрытий сравнивалась с активностью этих же покрытий, но отожженных в вакууме при температуре 400 °С. Было установлено, что аморфные покрытия по сравнению с кристаллическими обладают более высокой активностью в щелочных растворах вследствие присутствия им каталитической активности и большей гидрофильности. В кислых средах аморфные покрытия обладают меньшей стабильностью и уступают кристаллическим (отожженным) покрытиям.

Для дополнительного увеличения активности Ni-P сплавов, которые по химическому составу соответствуют различным фосфидам никеля, их осаждают на подложки с развитой поверхностью (никелевую пену, углеродные волокна, углеродные нанотрубки). Обзор методов получения и свойств таких покрытий приведен в работе [12]. Каталитическая активность фосфидов никеля связывается с их особой электронной структурой.

Таким образом, обзор даже части работ показывает, что активность Ni-P сплавов в РВВ зависит от большого числа факторов. Отчасти это связано с тем, что исследуемые сплавы получают различными способами (электроосаждением, химическим осаждением и др.), сплавы отличаются составом, структурой, способами дополнительной обработки, размерами частиц, из которых формируются электродные материалы. Тем не менее, систематизация сведений, касающихся электрохимической активности Ni-P сплавов и ее взаимосвязи со структурой, составом, а также с изменениями поверхности сплавов, которые могут происходить в ходе реакции выделения водорода, является актуальной задачей. В данной работе исследована электрохимическая активность Ni-P покрытий, которые были получены методом химического осаждения и отличались составом и структурой, в 0.5 М растворе H_2SO_4 .

2. Экспериментальная часть

Для осаждения Ni-P покрытий использовался раствор следующего состава, г/л: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 25; $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ – 20; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ – 15; NH_2CH_2COOH – 20. В качестве стабилизатора применяли тиомочевину – 1 мг/л. Использовались растворы с различными значениями pH – 5.8, 5.3, 5.0, pH регулировали добавлением 25%-ного раствора аммиака.

Покрытия осаждали на прямоугольные образцы из никелевой фольги НО (99.96 %) толщиной 80 мкм. Предварительная подготовка поверхности подложки заключалась в обезжиривании венской известью, промывании дистиллированной водой, декапировании в азотной кислоте (1:1) в течение 30–90 с. Плотность загрузки 1.0–1.5 dm^2/l . Осаждение проводили в термостатируемых условиях при 358 ± 1 К. Содержание фосфора в покрытиях определяли методом микрорентгеноспектрального анализа. Толщину покрытий рассчитывали по формуле:

$$h = \Delta m / S\rho,$$

где Δm – привес, г; S – площадь образца, cm^2 ; ρ – плотность, g/cm^3 . Плотность Ni-P осадков принималась равной $8.0 g/cm^3$.

Структуру поверхности покрытий, их состав, а также изменения состава поверхности после катодной поляризации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа.

Микротвердость покрытий определяли по методу Виккерса (нагрузка – 50 г) при помощи цифрового автоматического микротвердомера DM-8 Affri.

Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили на кобальтовом $K\alpha$ излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker Advanced ECO.

Электрохимические исследования покрытий проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в 0.5 М H_2SO_4 при температуре 298 ± 1 К. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Катодные кривые получали потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла – $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. После установления стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии) образцы катодно поляризовали в течение 5 мин током не менее $260 A/m^2$ (смещение в катодную область на 0.2–0.25 В), после чего задавалась развертка потенциала со смещением его в анодную область. Все электрохимические исследования проводили в атмосфере аргона, для чего через раствор перед измерениями предварительно пропускали аргон в течение 1 ч. Толщина исследуемых покрытий была не менее 15 мкм.

Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

РВВ на Ni-P покрытиях изучали методом поляризационных измерений и импедансной спектроскопии с помощью прибора Solartron-1280. Измерения включали два вида экспериментов.

Первый вид включал следующие стадии измерений. На исследуемом электроде после выдержки в течение 30 мин при бестоковом потенциале осуществлялась:

- 1) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 2) выдержка при бестоковом потенциале в течение 30 мин;
- 3) регистрация циклических вольтамперограмм в интервале потенциалов от -0.12 до -0.24 В со скоростью развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с (5 циклов);
- 4) выдержка при начальном потенциале -0.12 В в течение 20 мин;
- 5) регистрация спектра импеданса при данном потенциале;
- 6) выдержка при следующем потенциале (сдвиг в катодную область на 0.01 В)
- 7) регистрация спектра импеданса при следующем потенциале.

Измерение спектров импеданса проводили в интервале потенциалов от -0.12 до -0.24 В в диапазоне частот от 10 кГц до 0.01 Гц при амплитуде переменного сигнала 0.01 В.

Второй вид включал следующие стадии измерений:

- 1) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 2) выдержка при бестоковом потенциале в течение 30 мин;
- 3) выдержка при потенциале -0.14 или -0.15 В в течение 20 мин
- 4) регистрация спектра импеданса при данном потенциале;
- 5) катодная поляризация при потенциале -0.3 В в течение 5 мин;
- 6) выдержка при потенциале -0.14 или -0.15 В в течение 20 мин
- 7) регистрация спектра импеданса при этом же потенциале.

Таким образом, при потенциалах -0.14 (или -0.15 В) проводилось пять циклов измерения импеданса Ni-P электрода для того, чтобы установить влияние катодной поляризации на электрохимическое поведение Ni-P покрытий в РВВ.

Анализ растворов на содержание никеля и фосфора в 0.5 М растворе H_2SO_4 после катодной поляризации Ni-P покрытий проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора Thermo iCAP 6500 Duo, измерения производились в аксиальном режиме, мощность, подаваемая на источник – 1150 Вт.

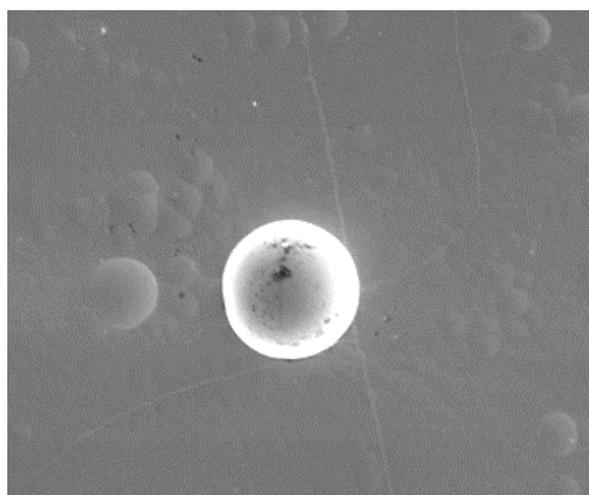
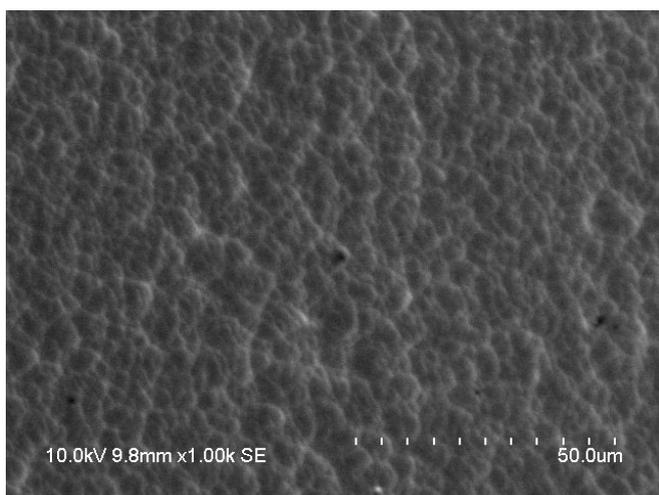
3. Результаты и обсуждение

Изменение pH раствора в исследованном диапазоне незначительно изменяет скорость осаждения Ni-P покрытий (табл. 1). Это связано с тем, что используемый раствор химического никелирования имеет достаточно высокую буферную емкость. Уменьшение pH раствора увеличивает содержание фосфора в покрытиях (табл. 1). Они имеют типичную «сфероидную» структуру (рис. 1). Покрытия, осаждаемые из данного раствора, характеризуются высокими внутренними напряжениями, которые вызывают растрескивание покрытий (рис. 1б).

Отсутствие явной кристаллической границы покрытий на микрофотографиях не может однозначно указывать на аморфную структуру покрытий, на рис. 2 представлена дифрактограмма Ni-P покрытия с содержанием фосфора 4.8 масс. %. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме – линии с индексами (111) и

Таблица 1. Параметры Ni-P покрытий, полученных из растворов химического никелирования с различными значениями pH

Параметры покрытий	pH раствора химического никелирования		
	5.0	5.3	5.8
Скорость осаждения, мкм/ч	15.3 ± 1.3	15.8 ± 1.9	16.8 ± 0.6
Содержание P, масс. %	8.0 ± 0.2	6.9 ± 0.1	4.8 ± 0.1
Твердость, ГПа	447 ± 16	454 ± 34	532 ± 37



а

б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности Ni-P покрытий, полученных из раствора с pH 5.0 (а) и 5.3 (б), 358 К. Увеличение: а – $\times 1000$, б – $\times 500$

(222). Это связано с наличием у покрытий аксиальной текстуры с направлением $\langle 111 \rangle$. Рядом с интенсивной линией (111) имеется плечо, которое соответствует достаточно широкой линии с индексами (200). Наличие нескольких дифракционных максимумов указывает на кристаллическую структуру данных покрытий.

Увеличение содержания фосфора в покрытиях до 6.9 масс. % (рис. 2) приводит к ослаблению линий (220) и (311). Из-за уширения линии (111) вместо плеча в месте возможного расположения линии (200) наблюдается асимметричное уширение пика (111), что может быть связано с увеличением дисперсности кристаллической фазы и увеличением доли аморфной фазы в покрытиях.

При максимальном содержании фосфора в покрытии вместо линии (111) наблюдается широкое «галло» (рис. 2). Это свидетельствует о значительной доле аморфной фазы, присутствующей в покрытиях. Заметно снижается интенсивность дифракционных линий. Следует отметить, что наряду с размытой линией (222) регистрируются достаточно резкие линии (220) и (311). Их присутствие, вероятно, связано с тем, что толщина исследуемого покрытия составляла всего 24 мкм. Оценка показывает, что слой Ni-P покрытия такой толщины будет поглощать лишь ~75 % падающего рентгеновского излучения. Прошедшее через слой покрытия излучение может отражаться от никелевой подложки и давать слабые рефлекссы на дифрактограмме. Покрытия с меньшим содержанием фосфора (4.8 и 6.9 % P) имели толщины более 32 мкм, поэтому дифракционные линии от подложки отсутствовали.

Одной из причин высокой электрохимической активности Ni-P покрытий в РВВ в кислых сульфатных растворах может быть увеличение электродной поверхности непосредственно в ходе катодной поляризации. На это указывают результаты проведенных нами следующих экспериментов.

При катодной поляризации в 0.5 М растворе H_2SO_4 определяли убыль массы покрытия и ана-

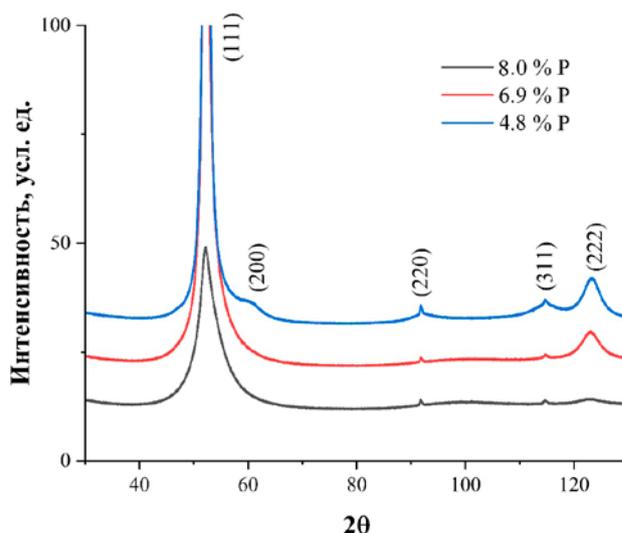


Рис. 2. Дифрактограммы Ni-P покрытий

лизировали раствор серной кислоты с целью определения содержания никеля и фосфора. Наличие последних в растворе указывает на растворение покрытия в ходе катодной поляризации. Растворение покрытия, возможно, связано с тем, что часть фосфора в процессе катодной поляризации восстанавливается и превращается в фосфин. Оставшийся в тонком поверхностном слое никель, вероятно, имеет высокую активность и может растворяться в растворе серной кислоты. Модификация химического состава тонкого поверхностного слоя будет сопровождаться увеличением истинной поверхности электрода. Продолжительность катодной поляризации составляла 2 ч. Полученные результаты представлены в табл. 2.

С увеличением содержания фосфора процесс растворения Ni-P покрытий в ходе катодной поляризации затрудняется. Следует обратить внимание на то, что в анализируемой пробе раствора серной кислоты содержание фосфора заметно ниже по сравнению с его содержанием в покрытиях (табл. 2). При условии равномерного растворения соотношение содержания фосфора и никеля в анализируемом растворе равнялось бы его содержанию в покрытиях. Более

Таблица 2. Изменение массы Ni-P покрытий и состава раствора в ходе катодной поляризации в 0.5 М растворе H_2SO_4 ($i \sim 300 \text{ A/m}^2$, 2 ч)

Содержание фосфора в покрытиях, масс. %	Скорость растворения покрытий, г/м ² ·ч	Содержание фосфора в растворе в пересчете на растворившуюся часть покрытия, масс. %
4.8±0.1	0.66±0.15	0.7±0.3
6.9±0,1	0.41±0,11	4.0±1.4
8.0±0,2	0.16±0,05	4.5±1.2

низкое содержание фосфора в растворе указывает на то, что часть его могла перейти в газовую фазу в виде фосфина. Этот процесс, как следует из табл. 2, наиболее характерен для покрытий с содержанием фосфора 4.8 масс. %.

В ходе катодной поляризации происходит интенсивное наводороживание покрытий, что дополнительно увеличивает внутренние напряжения, которые возникли ранее в процессе осаждения и вызывали значительное растрескивание покрытий (рис. 3).

При катодной поляризации изменяется состояние поверхности исследуемых покрытий. Для того, чтобы получить более воспроизводимые результаты перед проведением импедансных измерений предварительно проводилось циклирование Ni-P электрода в интервале по-

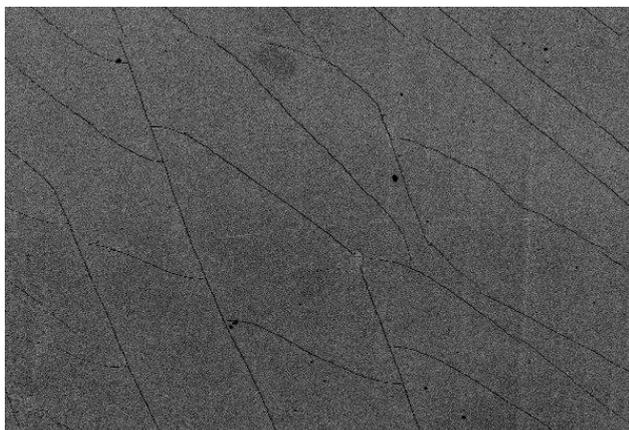


Рис. 3. Микрофотография поверхности Ni-P покрытий после катодной поляризации, $\times 1000$

тенциалов от -0.12 до -0.3 В с низкой скоростью развертки $- 2 \cdot 10^{-4}$ В/с (рис. 4). После 5 циклов развертки потенциала катодный ток увеличивается более, чем в два раза. Рост тока связан с развитием поверхности Ni-P электрода в процессе циклирования.

Годографы импеданса Ni-P электрода представляют собой полуокружности со смещенным центром относительно оси абсцисс (рис. 4б). С ростом катодной поляризации радиус полуокружности уменьшается. Детальное обсуждение результатов импедансной спектроскопии является материалом следующей публикации.

Поскольку истинная поверхность Ni-P покрытий заметно отличается от геометрической и может изменяться в ходе измерений, важно иметь метод оценки истинной поверхности для сравнения активности исследуемых покрытий с учетом фактора шероховатости.

Для оценки истинной поверхности электрода регистрировалось значение мнимой составляющей импеданса Z'' и рассчитывалась электродная емкость по уравнению:

$$C = -\frac{1}{(\omega Z'')},$$

где ω – круговая частота, равная $\omega = 2\pi f$. Для данных определений выбрана частота $f = 1$ кГц. При выборе частоты учитывали следующее.

С одной стороны, частота, при которой определяется емкость электрода, должна быть достаточно низкой, чтобы переменный ток проникал в углубления на шероховатой поверхности [15]

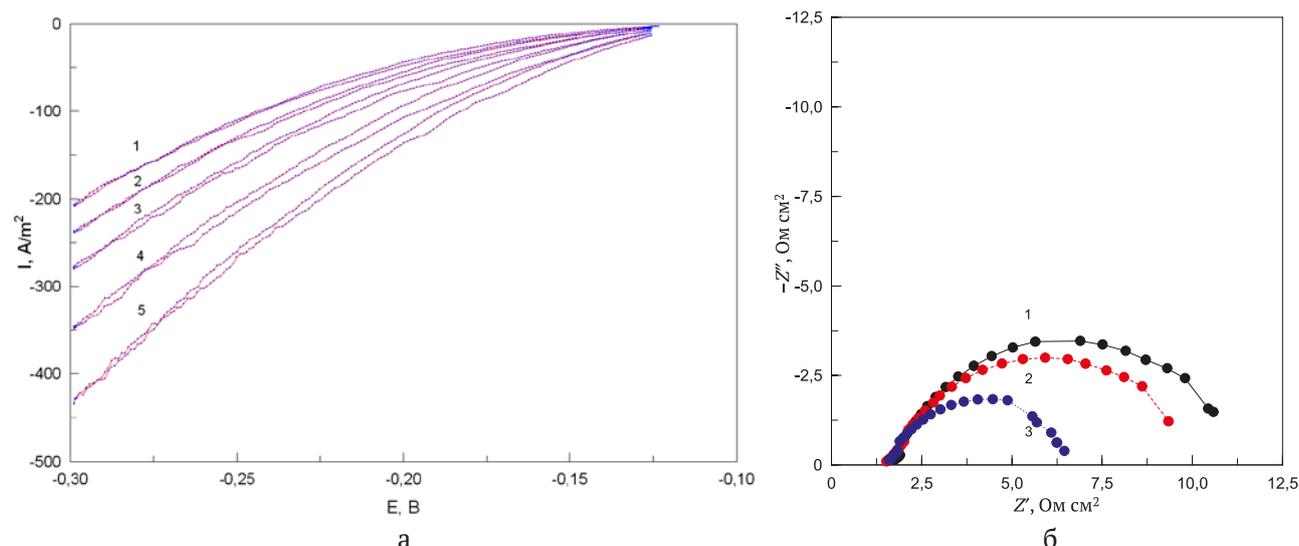


Рис. 4. а – Циклические вольтамперограммы Ni-P покрытия (4.8 масс. % P) в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Скорость развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. б – Годографы импеданса Ni-P электрода в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциалах, В: 1 – -0.12 ; 2 – -0.13 ; 3 – -0.15 . Содержание фосфора 4.8 масс. %

и, таким образом, вся поверхность электрода давала бы вклад в измеряемую емкость. Диапазон частот, в котором может наблюдаться связанная с шероховатостью дисперсия емкости двойного слоя, для умеренно шероховатых поверхностей (высота выступов до 10 мкм) при хорошей электропроводности электролита составляет приблизительно 1–100 кГц [16, 17]. Частота не должна быть слишком высокой также по той причине, что дисперсия емкости при высоких частотах может быть связана не только со свойствами поверхности электрода, но и с измерительной аппаратурой [18, 19]. С другой стороны, выбранная частота не должна быть слишком низкой; в противном случае к емкости двойного слоя будет добавляться частотно-зависимое слагаемое, обусловленное протеканием фарадеевского процесса. Сравнительно высокие значения емкости для исследуемых покрытий (см. ниже) способствуют тому, что область значительной дисперсии емкости, связанной с фарадеевской реакцией, сдвигается в сторону более низких частот. Частоте 1 кГц можно считать пригодной для определения электродной емкости с целью расчета фактора шероховатости поверхности электродов. После нахождения значений емкости рассчитывали f_r (фактор шероховатости) делением емкости C на значение емкости двойного слоя в рас-

чете на истинную поверхность ($2 \cdot 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$) [2].

Рассчитанные значения емкости Ni-P электрода при различных потенциалах и значения фактора шероховатости представлены в табл. 3. Значения C и f_r слабо изменяются в приведенном в табл. 3 интервале потенциалов.

В ходе катодной поляризации может происходить развитие поверхности Ni-P электродов. Для дополнительного подтверждения этого были проведены следующие эксперименты: исследуемый электрод подвергался катодной поляризации при потенциале -0.3 В в течение 5 мин, затем выдерживался при потенциале -0.14 В (или -0.15 В , в случае покрытий с содержанием фосфора 6.9 и 8.0 %) в течение 20 мин, после чего проводились импедансные измерения. В каждом последующем цикле катодные токи увеличивались, а величина импеданса уменьшалась, что могло быть обусловлено увеличением площади поверхности электрода.

Импедансные измерения (содержание фосфора в покрытиях 4.8 %) проводились при потенциале -0.14 В , поскольку согласно табл. 3 дальнейшее увеличение поляризации не приводит к существенному росту фактора шероховатости. В табл. 4 приведены значения фактора шероховатости, полученные из рассчитанной при частоте 1 кГц емкости электрода.

Таблица 3. Емкость и фактор шероховатости Ni-P электродов в зависимости от потенциала электрода при различном содержании фосфора в покрытии

$E, \text{ В}$	4.8 % P		6.9 % P		8.0 % P	
	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r
-0.12	1.26	63	–	–	0.229	12
-0.13	1.6	80	0,54	27	0.261	13
-0.14	1.58	79	0,58	29	0.285	14
-0.15	1.54	77	0,65	32	0.293	15
-0.16	1.68	84	0,66	33	0.316	16
-0.17	–	–	0,62	31	0.303	15
-0.20	–	–	0,59	30	0.303	15

Таблица 4. Изменения емкости, фактора шероховатости Ni-P электродов и плотности тока при $E = -0.14 \text{ В}$ (содержание фосфора 4.8 %) или $E = -0.15 \text{ В}$ (содержание фосфора 6.9 и 8.0 %) в процессе циклирования потенциала

Номер цикла	4.8 % P				6.9 % P				8.0 % P			
	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$	$C, \text{ мФ/см}^2$	f_r	$i, \text{ А/м}^2$	$i/f_r, \text{ А/м}^2$
1	0.715	36	24.8	0.69	0.376	19	6.2	0.33	0.140	7.0	5.4	0.77
2	0.896	45	34.2	0.76	0.439	22	8.2	0.37	0.143	7.2	5.9	0.81
3	1.05	52	44.8	0.85	0.542	27	11.3	0.42	0.148	7.4	6.2	0.84
4	1.27	64	53.6	0.84	0.620	31	14.0	0.45	0.160	8.0	6.8	0.85
5	1.33	66	58.9	0.89	0.708	35	17.0	0.48	0.174	8.7	7.1	0.81

Из табл. 4 следует, что в процессе катодной поляризации истинная поверхность от цикла к циклу увеличивается, что сопровождается ростом фактора шероховатости почти в два раза. Это приводит к увеличению катодного тока, регистрируемого в каждом цикле при потенциале -0.14 В. Если плотность катодного тока разделить на величину f_r , то получим нормированную плотность тока. С учетом фактора шероховатости катодный ток от цикла к циклу несколько возрастает. Рост нормированной плотности тока означает, что в процессе катодной поляризации не только увеличивается шероховатость поверхности, но и изменяется ее состояние, т. е. химический состав, структура поверхностного слоя и, следовательно, каталитическая активность.

Для проведения измерений на Ni-P покрытиях с 6.9 и 8.0 % Р на основании данных табл. 3 был выбран потенциал -0.15 В. При этом потенциале фактор шероховатости увеличивается от цикла к циклу (табл. 4). Нормированная плотность тока также несколько растет по ходу катодной поляризации.

Покрытия с содержанием фосфора 6.9 масс. % в процессе катодной поляризации увеличивают свою активность в РВВ, однако описанные выше эффекты проявляются в меньшей мере. Фактор шероховатости данных покрытий заметно ниже, чем покрытий с содержанием фосфора 4.8 %. Он достаточно слабо изменяется в указанном интервале потенциалов (табл. 3). Это дополнительно подтверждает вывод о том, что покрытия с содержанием фосфора 6.9 % менее подвержены катодной активации.

Увеличение содержания фосфора до 8.0 масс. % заметно влияет на катодное поведение Ni-P покрытий. Регистрация пяти последо-

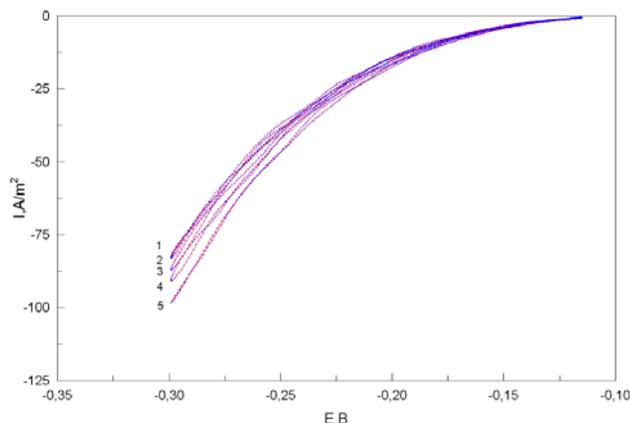


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Ni-P покрытия (8.0 масс. % Р) в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Скорость развертки $2 \cdot 10^{-4}$ В/с

вательных циклов развертки потенциала вызывает слабое увеличение катодной плотности тока (рис. 5). Это указывает на то, что Ni-P покрытия с данным содержанием фосфора наименее подвержены катодной активации.

Факторы шероховатости покрытий с содержанием фосфора 8.0 % в несколько раз меньше факторов шероховатости покрытий с меньшим содержанием фосфора и слабо изменяются с потенциалом (табл. 3). Предварительная катодная поляризация при $E = -0.3$ В не приводит к существенному увеличению катодной плотности тока от цикла к циклу, т. е. катодная активация Ni-P покрытий в данном случае незначительна. Фактор шероховатости поверхности Ni-P покрытий незначительно изменяется от цикла к циклу измерений. Изменения нормированной плотности катодного тока от цикла к циклу не превышают 10 % (табл. 4).

Из значений катодных токов, которые регистрировались при различных потенциалах перед каждым измерением импеданса (выдержка осуществлялась в течение 20 мин), были получены стационарные поляризационные кривые. Поскольку достигаются достаточно высокие значения катодных токов, при построении катодных кривых была сделана поправка на омическое падение потенциала. Сопротивление раствора R_s между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина в 0.5 М растворе H_2SO_4 было получено из импедансных измерений. Поляризационные кривые, построенные с учетом поправки, представлены на рис. 6а. Из полученных поляризационных кривых были рассчитаны коэффициенты уравнения Тафеля (табл. 5).

Поскольку покрытия, получаемые при различных значениях рН раствора химического никелирования, после катодной поляризации характеризуются различными значениями фактора шероховатости, представляло интерес срав-

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Тафеля, рассчитанные из стационарных поляризационных кривых с учетом поправки на омическое падение напряжения

Содержание фосфора в покрытиях, масс. %	Коэффициенты уравнения Тафеля			
	$a, В$	$a^*, В$	$b, В$	$b^*, В$
4.8	0.25	0.39	0.058	0.058
6.9	0.29	0.38	0.060	0.060
8.0	0.32	0.37	0.063	0.063

a^*, b^* – коэффициенты уравнения Тафеля с учетом фактора шероховатости

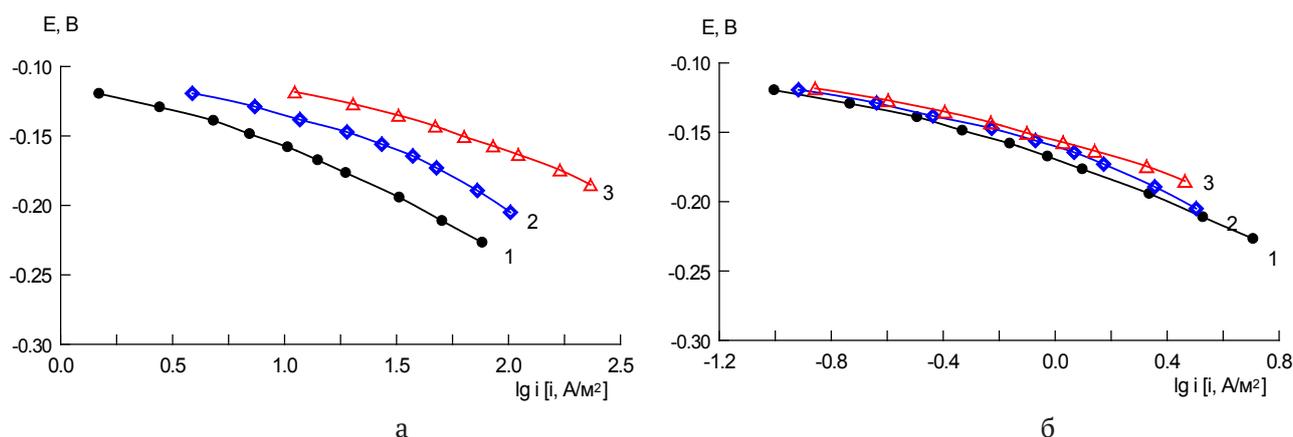


Рис. 6. Поляризационные кривые Ni-P покрытий, построенные с учетом поправки на омические потери: а – в расчете на геометрическую поверхность; б – в расчете на истинную поверхность. Содержание фосфора в покрытиях, масс. % : 1 – 8.0; 2 – 6.9; 3 – 4.8

нить их активность с учетом значений этого фактора (рис. 6б). Полученные кривые несколько отличаются тафелевскими наклонами, однако расположены близко друг к другу. При одинаковых потенциалах нормированные катодные токи для покрытий с максимальным и минимальным содержанием фосфора отличаются не более чем на 20 %, тогда как без учета фактора шероховатости катодные токи отличались более, чем на порядок величины (рис. 6а). При учете фактора шероховатости при всех исследованных содержаниях фосфора в покрытиях получаются близкие значения коэффициента a уравнения Тафеля (табл. 5). В то же время снижение содержания фосфора в покрытиях приводит к небольшому снижению коэффициента b . Некоторое различие поляризационных кривых, сохраняющееся даже после деления тока на f_r (рис. 6б), по-видимому, связано с тем, что при катодной активации электродов рост тока несколько опережал рост фактора шероховатости, и этот эффект был сильнее выражен для покрытий с 4.8 и 6.9 % фосфора (табл. 3).

4. Выводы

Высокая активность Ni-P покрытий в РВВ обусловлена тем, что в ходе катодной поляризации происходит дополнительная активация поверхности в результате растворения поверхностного слоя покрытия, удаления фосфора из его поверхностного слоя и развития поверхности электрода. Из исследованных покрытий наиболее склонны к катодной активации покрытия, содержащие 4.8 % фосфора. Покрытия с содержанием фосфора 8.0 % менее всего склонны к катодной активации. Близкая электрохимическая

активность исследованных покрытий (с учетом фактора шероховатости) в РВВ указывает на то, что в результате катодной поляризации состав тонкого поверхностного слоя, на котором протекает катодная реакция, примерно одинаков независимо от исходного содержания фосфора. О высокой активности Ni-P покрытий также свидетельствуют низкие значения коэффициентов уравнения Тафеля.

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. Podesta J. J., Piatti R. C. V., Arvia A. J., Ekdunge P., Jüttner K., Kreysa G. The behaviour of Ni-Co-P base amorphous alloys for water electrolysis in strongly alkaline solutions prepared through electroless deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17: 9–22. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90216-J](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90216-J)
2. Shervedani R. K., Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(2): 511–518. <https://doi.org/10.1149/1.1837441>
3. Burchardt T., Hansen V., Valand T. Microstructure and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction of electrodeposited NiP_x alloys. *Electrochimica Acta*. 2001;46(18): 2761–2766. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00456-X)

4. Krolkowski A., Wiecko A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*. 2002;47(13-14): 2065–2069. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00074-9)
5. Paseka I. Sorption of hydrogen and kinetics of hydrogen evolution on amorphous Ni-P and Ni-S_x electrodes. *Electrochimica Acta*. 1993;38(16): 2449. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85115-F](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85115-F)
6. Paseka I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P. The internal stress and the activities of electrodes. *Electrochimica Acta*. 2008;53(13): 4537–4543. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.045>
7. Abrantes L. M., Fundo A. M. The electrocatalytic behaviour of electroless Ni-P plating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;600: 63–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.023>
8. Petukhov I. V., Medvedeva N. A., Subakova I. R., Kichigin V. I. Corrosion electrochemical behavior of Ni-P coatings in deaerated acidic sulfate solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014;50(7): 876–883. <https://doi.org/10.1134/S2070205114070144>
9. Долгих О. В., Кравцова Ю. Г., Соцкая Н. В. Влияние состава электроосажденных Ni-P сплавов на скорость реакции выделения водорода. *Электрохимия*. 2010;46(8): 977–984. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15142331>
10. Соцкая Н. В., Долгих О. В., Сапронова Л. В., Кравцова Ю. Г. Кинетика катодного выделения водорода на электроосажденных сплавах системы Ni-P. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015;51(3): 251–257. <https://doi.org/10.7868/S0044185615030249>
11. Zhao X., Chen X., Wang Y., Song P., Zhang Y. High-efficiency Ni-P catalysts in amorphous and crystalline states for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*. 2020;4: 4733–4742. <https://doi.org/10.1039/d0se00201a>
12. Hu C., Lv C., Liu S., ...Watanabe A. Nickel phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Catalysts*. 2020;10(188): 1–32. <https://doi.org/10.3390/catal10020188>
13. Huo L., Jin C., Jiang K., Bao Q., Hu Z., Chu J. Applications of nickel-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022;3: 2100189. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100189>
14. Jo W., Jeong D., Jeong J., ... Jung H. Electrocatalytic properties of pulse-reverse electrodeposited nickel phosphide for hydrogen evolution reaction. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 781838. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.781838>
15. Alexander C. L., Tribollet B., Orazem M. E. Contribution of surface distributions to constant-phase-element (CPE) behavior: 1. Influence of roughness. *Electrochimica Acta*. 2015;173: 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.010>
16. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994;364: 111–125. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02949-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02949-1)
17. Gunning J. The exact impedance of the de Levie grooved electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;392: 1–11. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03951-C](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03951-C)
18. Jović V. D., Jović B. M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions. Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;541: 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01309-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01309-8)
19. Schalenbach M., Durmus Y. E., Tempel H., Kungl H., Eichel R.-A. Double layer capacitances analysed with impedance spectroscopy and cyclic voltammetry: validity and limits of the constant phase element parameterization. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 21097–21105. <https://doi.org/10.1039/D1CP03381F>

Информация об авторах

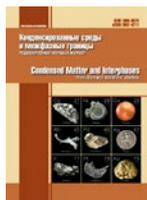
Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023; одобрена после рецензирования 28.06.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536.21, 691.214.8, 552.543

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11816>

Исследование теплопроводности природных карбонатов

П. А. Попов¹, А. А. Зенцова¹, В. В. Воронов², И. А. Новиков², Е. В. Чернова², П. П. Федоров²✉

¹ ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И. Г. Петровского», ул. Бежицкая, 14, 241036 Брянск, Российская Федерация

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук ул. Вавилова, 38, 119991 Москва, Российская Федерация

Аннотация

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К и динамическим методом в интервале 323–573 К измерена теплопроводность природных монолитов кальцитовых, доломитовых мраморов и известняков из различных месторождений. В большинстве своем кальцитовые мраморы по теплопроводности уступают доломитовым. При комнатной температуре значения коэффициента теплопроводности всех исследованных образцов ниже $k = 5$ Вт/(м·К).

Проведено сравнение полученных данных с литературными. Разнообразие экспериментальных данных разных авторов по теплопроводности карбонатов связано с качественными различиями исследованных образцов.

Ключевые слова: минералы, мрамор, кальцит, доломит, известняк, сидерит, теплопроводность, фонон-дефектное рассеяние, температурная зависимость

Источник финансирования: Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета и ЦКП ИОФ РАН.

Благодарности: Авторы благодарят В. А. Маслова и Ю. В. Яшунского за предоставление образцов № 6 и № 7 соответственно.

Для цитирования: Попов П. А., Зенцова А. А., Воронов В. В., Новиков И. А., Чернова Е. В., Федоров П. П. Исследование теплопроводности природных карбонатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 127–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11816>

For citation: Popov P. A., Zentsova A. A., Voronov V. V., Novikov I. A., Chernova E. V., Fedorov P. P. Study of the thermal conductivity of natural carbonates. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 127–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11816>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Попов П. А., Зенцова А. А., Воронов В. В., Новиков И. А., Чернова Е. В., Федоров П. П., 2024



1. Введение

Карбонат кальция CaCO_3 и карбонат кальция-магния $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит) являются основой многих известняковых горных пород. Карбонат кальция в основном представлен такими кристаллическими структурами, как кальцит (пр. гр. *R3c*) и арагонит (пр. гр. *Pmcn*), реже встречается растворимый в воде ватерит (пр. гр. *P63/mmc*). Среди природных карбонатов обычны также изоструктурные кальциту магнезит MgCO_3 и сидерит FeCO_3 . Мрамор представляет собой перекристаллизованный при повышенной температуре и давлении (метаморфизированный) известняк, состоящий в основном из кальцита. Основой доломитового мрамора является карбонат кальция-магния (пр. гр. *R3*).

Сфера применения мраморов чрезвычайно широка. Использование их как строительного, отделочного и облицовочного материала для ванных комнат, бассейнов, каминов и пр. предполагает наличие определенного теплового потока и соответствующего перепада температуры. Величина последнего связана с такой теплофизической характеристикой материала, как коэффициент теплопроводности. Знание величин теплопроводности горных пород необходимо для построения геофизических моделей. Теплопроводность, связанная со скоростью распространения звуковых волн, для поликристаллических материалов зависит от пористости и строения межзеренных границ и, таким образом, позволяет оценивать механические характеристики горных пород.

Объективная сложность процессов теплопереноса не позволяет дать достаточно точную априорную оценку этой характеристики, поэтому приоритет принадлежит экспериментальным методам ее определения. Исследованию теплопроводности природных карбонатов посвящены работы [1–16]. Теоретические расчеты приведены в [17]. Однако в найденных нами публикациях приводятся значения коэффициента теплопроводности при комнатной температуре или рассматривается поведение теплопроводности как горных пород, так и кристаллических кальцита и доломита, при повышенных температурах. Хотя и низкотемпературная область представляет практический и научный интерес, например, для геофизических расчетов в условиях Арктики. При этом экспериментальные данные разных авторов по теплопроводности мраморов и других известняковых пород существенно разнятся, что, очевидно, в основном свя-

зано с качественным разнообразием исследуемых образцов.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование теплопроводности образцов природных карбонатов в широком интервале температур – от субазотных до повышенных. Данная работа продолжает наши измерения теплопроводности природных минералов и горных пород [18–21].

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы природные образцы, перечисленные в табл. 1 и показанные на рис. 1. Были исследованы четыре метаморфизированных образца (мраморы № 1–4) и четыре образца осадочных пород (№ 5–8).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для расчета параметров решетки использовали программное обеспечение TOPAS. Микроструктура образцов оценивалась посредством оптической микроскопии (микроскоп $\mu\text{Vizor 103}$) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), (микроскоп EVO 10 Zeiss, Germany с LaB_6 катодом). Полуколичественный химический микроанализ (СЭМ-ЭДС) выполнен с использованием спектрометра Smart EDX (METEK-Zeiss, USA & Germany).

Образцы для измерений теплопроводности были вырезаны из однородных областей монолитов. Для температурного интервала 50–300 К использовались образцы в виде параллелепипедов с размерами, указанными в табл. 2. Для исследований при повышенных температурах были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 5 мм. Следует иметь в виду, что указанные размеры предполагают усреднение результатов измерений по довольно большому объему образцов. Это отличает нашу методику от, например, примененной Мерриманом и др. [14] при исследовании образцов с размерами ~1 мм.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика измерений описаны в [23]. Для обеспечения плоского теплового фронта резистивный нагреватель, задающий измеряемый перепад температуры вдоль образца, был проклеен на его торцевой поверхности. Погрешность определения величины теплопроводности была не хуже $\pm 5\%$.

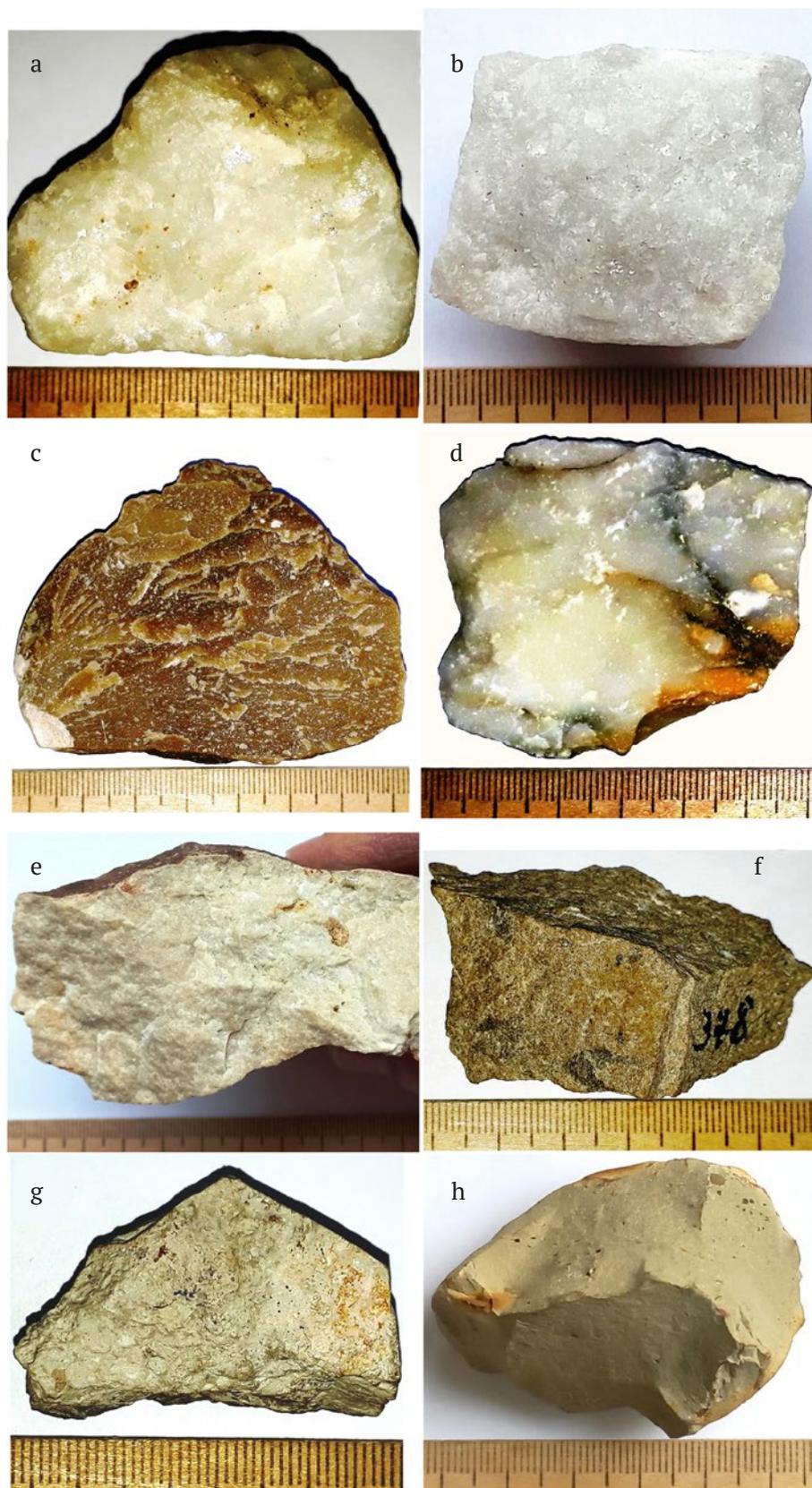


Рис. 1. Фотографии исследованных образцов: а – № 1; б – № 2 (мрамор); с – № 3; д – № 4; е – № 5; ф – № 6; г – № 7; h – № 8

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

№	Наименование, местонахождение	Фазовый и химический состав	Параметры решетки		Средний размер зерна, мкм
			<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	
1	Мрамор доломитовый, г. Улан-Уде	Доломит, CaMg(CO ₃) ₂	4.8142±0.0001	16.033±0.004	250
2	Мрамор, Слюдянка, карьер Динамитный	Кальцит магниезиальный Ca _{0.934} Mg _{0.07} CO ₃ + доломит, CaMg(CO ₃) ₂	4.963±0.001	16.95±0.01	1000
			4.808±0.001	16.02±0.05	
3	Мрамор, Паланга	Кальцит, Ca _{0.96} Mg _{0.04} CO ₃	4.984±0.001	17.03±0.01	30
4	Мрамор, Греция, п-ов Кассандра	Кальцит, Ca _{0.96} Mg _{0.04} CO ₃	4.990±0.001	17.01±0.01	20
5	Известняк, г. Руза	Кальцит	4.984±0.001	17.03±0.01	
6	Известняк плотный, г. Таруса («Тарусский мрамор»)	Кальцит, Ca _{0.96} Mg _{0.04} CO ₃	4.985±0.001	17.04±0.01	40
7	Доломит, река Вазуза	Доломит CaMg(CO ₃) ₂ + кварц SiO ₂	4.814±0.002	16.06±0.01	40
8	Сидерит, г. Руза [22]	Сидерит, FeCO ₃	4.705±0.003	15.45±0.01	5–10

Таблица 2. Геометрические размеры образцов в виде параллелепипедов мм³ и значения теплопроводности (Вт/(м×К)) исследованных образцов при различных температурах

T, K	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
50	15.2	10.5	9.4	8.23	8.67	4.76	2.30	1.17
100	9.37	7.83	6.72	5.84	5.38	4.42	3.33	1.47
150	7.06	6.14	5.15	4.61	4.15	3.88	3.49	1.67
200	5.89	5.14	4.22	3.91	3.48	3.40	3.39	1.80
250	5.21	4.52	3.62	3.51	3.07	3.04	3.25	1.87
300	4.72	4.06	3.24	3.22	2.76	2.79	3.08	1.90
350	4.3	3.7	3.0	3.0	2.5	2.6	–	1.9
400	4.0	3.4	2.7	2.8	2.4	2.4	–	2.0
450	3.7	3.2	2.6	2.6	2.3	2.2	–	2.0
500	3.5	3.1	2.5	2.4	2.2	2.1	–	2.0
550	3.3	3.0	2.4	2.3	2.1	2.1	–	2.0
573	3.3	2.9	2.4	2.3	2.1	2.1	–	2.0
Геометрические размеры образцов, вырезанных для измерений, мм ³								
	10.1×	12.4×	10.7×	9.6×	12.2×	11.1×	9.7×	11.5×
	9.4×	10.7×	9.6×	8.1×	13.7×	8.7×	9.7×	12.5×
	25	25	19	23	25	23	20	25

Для исследования теплопроводности в интервале 323–573 К использовался измеритель теплопроводности ИТЛ-400 с погрешностью измерений в пределах ± 10%.

3. Результаты и обсуждение

Исследованные образцы были однофазны, за исключением № 2 (двухфазная смесь магниезиального кальцита с доломитом) и № 7 (доломит с существенным содержанием неизоморфных примесей: около 3 % кварца, следы фосфа-

та кальция). Используя фазовую диаграмму системы CaCO₃-MgCO₃ [24] как геотермометр, можно констатировать, что в двухфазном образце № 2 содержание магния в твердом растворе Ca_{1-x}Mg_xCO₃ соответствует температуре метаморфизации около 600 °С.

Экстраполяция кривой предельной растворимости магния в твердом растворе Ca_{1-x}Mg_xCO₃, полученной Гольшмитом и Хёрдом [24], до комнатной температуры дает величину $x \leq 10^{-4}$. Повышенное содержание магния в однофазных

кальцитовых образцах (табл. 1), на несколько порядков превышающее равновесную растворимость магния в твердом растворе в системе $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ при низких температурах, вероятно, свидетельствует о биогенном происхождении этих известняков [25].

На рис. 2 представлены графики температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ исследованных образцов. В численном виде результаты измерений $k(T)$ приведены в табл. 2.

Видно, что полученные данные весьма широко варьируются, особенно в области низких температур. Зависимость теплопроводности от температуры меняется от монотонно убывающей, характерной для монокристаллических образцов, до возрастающей, свойственной для сильно разупорядоченных материалов.

При комнатной и более высоких температурах теплопроводность всех исследованных образцов ниже 5 Вт/(м·К) , что условно позволяет отнести данные материалы к тепловым изоляторам. Невысокая твердость соединений (менее 4 по Моосу), характерная спайность монокристаллов и сравнительно низкие температуры плавления и разложения свидетельствуют о слабости межионных связей, негативно влияющей на эффективность процесса теплопереноса.

Выше всех на рис. 2 расположены точки $k(T)$ доломитового образца № 1 (кривая 1). Во всем исследованном температурном интервале они удовлетворительно (коэффициент корреляции $R = 0.9978$) аппроксимируются степенной функцией $k(T) = 190.8 \cdot T^{-n}$, где показатель степени $n = 0.651$ не намного ниже соответствующих значений, близких к $n = 1$, для многих диэлектрических монокристаллов с совершенной структурой [26–28]. При снижении температуры до минимальной $T = 50 \text{ К}$ не наблюдается ни увеличения темпов роста $k(T)$ с переходом в характерную для кристаллов экспоненциальную зависимость [29], ни, наоборот, замедления темпов роста $k(T)$ с проявлением выхода на максимум. По-видимому, этот характерный для кристаллических материалов максимум $k(T)$ имеет место при значительно более низких температурах. Для образцов мрамора № 4 и известняка № 5 подобная аппроксимирующая функция имеет вид $k(T) = 67.08 \cdot T^{-0.533}$ ($R = 0.9986$) и $k(T) = 97.333 \cdot T^{-0.623}$ ($R = 0.9967$) соответственно. Охват одной функцией столь широкого температурного интервала, по-видимому, можно объяснить доминированием процессов рассеяния фононов на межзеренных границах.

Графики $k(T)$ мраморов № 2, № 3 и, в большей мере, известняка № 6 (кривые 2, 3 и 6 соответственно) демонстрируют замедление темпов роста при снижении температуры до $T = 50 \text{ К}$. При невысокой абсолютной величине теплопроводности это является обычным обстоятельством для материалов с частичным разупорядочением структуры.

Включения кварца (образец № 7, кривая 7) в доломитовую матрицу приводят к резкому падению теплопроводности с размытым максимумом $k(T)$ при явном стремлении $k \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Очевидной причиной этого является значительное фонон-дефектное рассеяние.

Теплопроводность сидерита демонстрирует (кривая 8) максимальное разупорядочение структуры с достижением, по-видимому, средней длиной свободного пробега фононов минимального возможного значения, сравнимого с междоузельными расстояниями. Малые размеры кристаллических зерен предполагают проявление интенсивного фононного рассеяния вследствие частого пересечения тепловым потоком межзеренных границ. Заметим, что для исследованного в работе [22] образца уширение линий на рентгенограмме указывает на размер областей когерентного рассеяния $D = 26 \text{ нм}$.

На рис. 3 представлено сравнение полученных нами данных для образцов доломитового (№ 1) и кальцитового (№ 4) мраморов с литера-

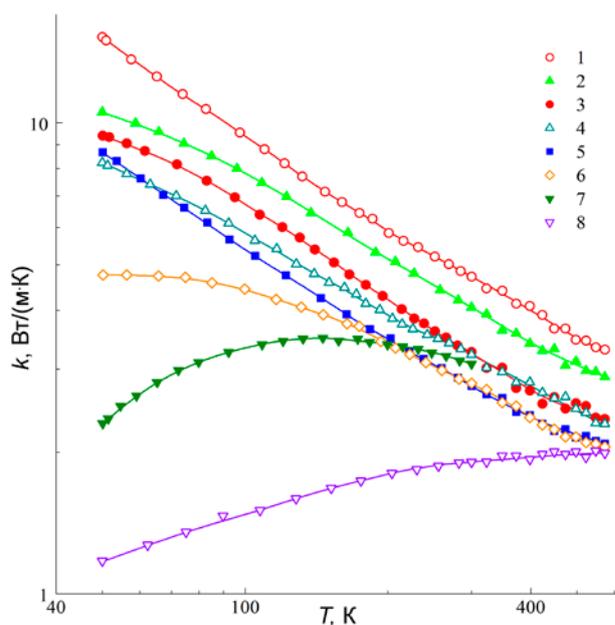


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образцов: № 1 (1); № 2 (2); № 3 (3); № 4 (4); № 5 (5); № 6 (6); № 7 (7); № 8 (8)

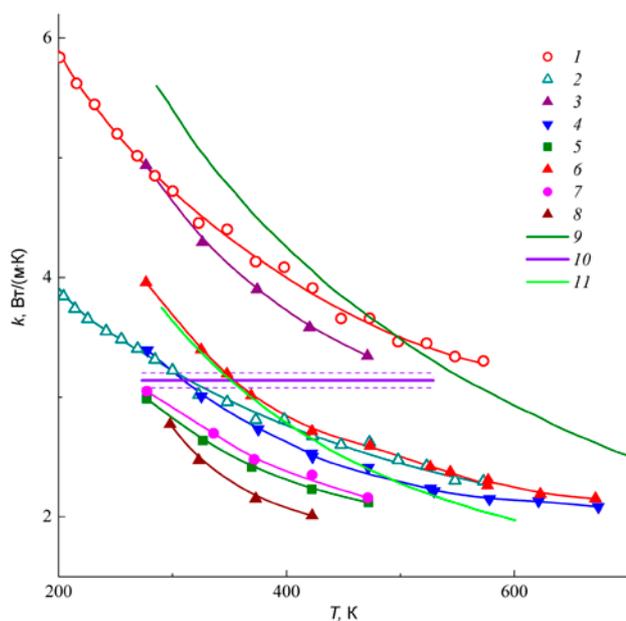


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности: образец № 1 (1); образец № 4 (2); доломит [1] (3); монокристалл кальцита перпендикулярно оси с [1] (4); мрамор перпендикулярно пласти [1] (5); монокристалл кальцита вдоль оси с [1] (6); мрамор параллельно пласти [1] (7); мрамор [13] (8); доломит, усреднение для четырех образцов [14] (9); доломит [13] (10); кальцит [14] (11)

турными данными по результатам измерения теплопроводности родственных материалов.

Видно, что выявленная нами теплопроводность доломита близка к полученной Мерриманом и др. [14] (кривая 9), которые представили результат усреднения $k(T)$ для четырех образцов минерала со средним размером зерна 0.369 мм, скелетной плотностью 2.83 г/см³ и пористостью менее 1 % и содержащего в небольших количествах железо (FeO = 0.18–0.42 масс. %) и марганец (MnO = 0.1 масс. %). При этом общее содержание CaO + MgO в этом минерале составляет 98.94–99.23 масс. % по сравнению с идеальным доломитом, а следовые примеси (< 0.1 масс. %) включают оксиды Al, Na и Ti [14]. Обращает на себя внимание крутизна зависимости $k(T)$ – при описании ее степенной функцией $k \sim T^{-n}$. Значение показателя степени в области высоких температур превосходит $n = 1$. Такая сильная зависимость не характерна для материалов в стабильном кристаллическом состоянии [29, 30]. Данные $k(T)$ Бирча и Кларка [1] для образца доломита (кривая 3) с плотностью 2.826 г/см³ и средним размером зерна 0.01 мм по абсолютной величине теплопроводности мало отличаются от наших.

При этом также можно отметить различную степень крутизны графиков 1 и 3.

Было зафиксировано [13] и практическое отсутствие зависимости теплопроводности от температуры (горизонтальная линия 10 на рис. 3) доломита с плотностью 2.70 г/см³ и открытой пористостью 1–2 %. Эмиров и др. объясняют такую особенность наличием в структуре материала аморфной составляющей.

Мраморы, исследованные Бирчем и Кларком [1] (кривые 5 и 7) и Гарсиа [11] (кривая 8), по теплопроводности значительно уступают исследованному нами образцу мрамора № 4 (кривая 2). Важно отметить, что полученный нами график $k(T)$ для образца № 4 при повышенных температурах занимает промежуточное положение между кривыми 4 и 6 для монокристаллического кальцита по данным [1].

Таким образом, в целом можно констатировать, что теплопроводность кристаллического доломита выше, чем кальцита. Структуры этих двух минералов сходны между собой, доломит отличается замещением половины катионов кальция катионами магния, которые образуют упорядоченные слои, расположенные перпендикулярно оси с (рис. 4). Обычно замещение части катионов с образованием твердого раствора при изовалентном изоморфизме приводит к понижению теплопроводности. Этот факт зафиксирован на многочисленных примерах для соединений со структурой флюорита [31]. Однако пара кальцит – доломит выпадает из этой закономерности. Повышенная теплопроводность доломита может быть связана с более резким повышением механических характеристик по отношению к росту плотности при переходе от кальцита к доломиту.

4. Заключение

Таким образом, получены экспериментальные данные по теплопроводности доломитового, кальцитового мраморов и известняков в широкой температурной области – от субатомных температур до повышенных. В большинстве случаев величина теплопроводности убывает в указанном ряду материалов. Выявленные широкие вариации характера температурной зависимости теплопроводности связаны со значительными различиями в степени разупорядоченности исследованных объектов.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

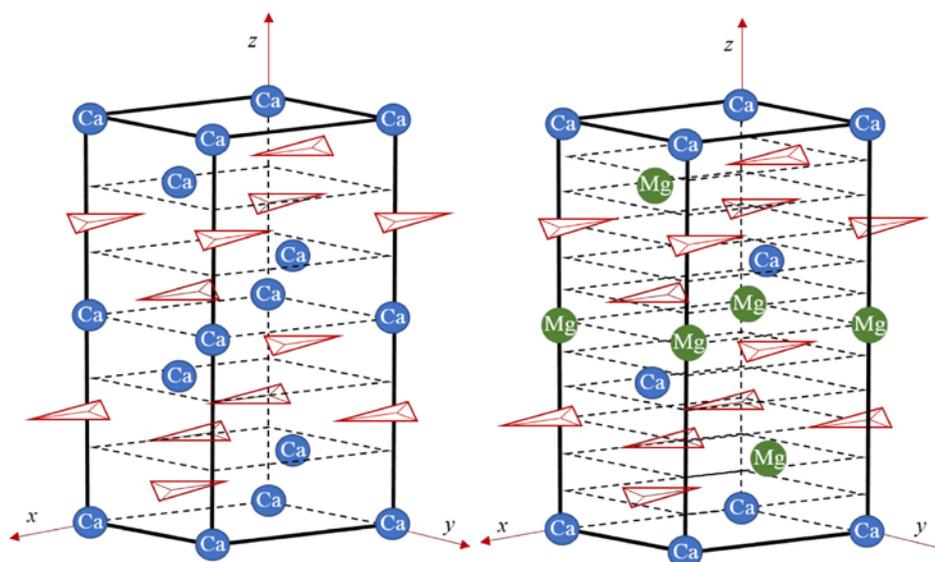


Рис. 4. Кристаллическая структура кальцита (а) и доломита (б): Красные треугольники – группы CO_3 [17]

Конфликт интересов

Авторы не имеют явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Список литературы

- Birch F., Clark H. The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. *American Journal of Science*. 1940;238(8): 529–558. <https://doi.org/10.2475/ajs.238.8.529>
- Clark H. The effects of simple compression and wetting on the thermal conductivity of rocks. *American Geophysical Union Transactions*. 1941;22: 543–544. <https://doi.org/10.1029/TR022i002p00543>
- Zierfuss H., Vliet van der G. Measurement of heat conductivity of sedimentary rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 1956;40: 2475–2488. <https://doi.org/10.1306/5CEAE5A4-16BB-11D7-8645000102C1865D>
- Zierfuss H. Heat conductivity of some carbonate rocks and clayey sandstones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 1969;53: 251–260. <https://doi.org/10.1306/5D25C607-16C1-11D7-8645000102C1865D>
- Meincke W., Hurtig E., and Weiner J. Temperaturteilung, Wärmeleitfähigkeit und Wärmefluss in Thuringer Becken. *Geophysik und Geologic*. 1967;(11): 40–71.
- Ki-iti Horai. Thermal conductivity of rock-forming minerals. *Journal of Geophysical Research*. 1971;76(5): 1278–1308. <https://doi.org/10.1029/jb076i005p01278>
- Beck A. E., Anglin F. M., Sass, J. H. Analysis of heat flow data-in situ thermal conductivity measurements. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1971;8: 1-19. <https://doi.org/10.1139/e71-001>
- Thomas J., Jr. Frost R. R., Harvey R. D. Thermal conductivity of carbonate rocks *Engineering Geology*. 1973;7(4): 3–12. [https://doi.org/10.1016/0013-7952\(73\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0013-7952(73)90003-3)
- Robertson E. C. Thermal properties of rocks. *Open-File Report*. 1988; 88–441. Reston, Virginia. <https://doi.org/10.3133/ofr88441>
- Shin K., Kinoshita N., Okuno T. Mechanical, thermal properties and permeability of rocks under high temperature. *Journals Free Access*. 1988;29(3): 242–253. <https://doi.org/10.5110/jjseg.29.242>
- García E., de Pablos A., Bengoechea M. A., Guaita L., Osendi M. I., Miranzo P. Thermal conductivity studies on ceramic floor tiles. *Ceramics International*. 2011;37(1): 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.023>
- Clauer C., Huenges E. Thermal Conductivity of Rocks and Minerals. In: *Rock Physics and Phase Relations: a Handbook of Physical Constants*. Ed. Ahrens T. J. 1995;3: 105–126 (print). *American Geophysical Union*, 2013 (on line). <https://doi.org/10.1029/rf003p0105>
- Эмиров С. Н., Ибрагимов А. И., Рамазанова Э. Н. Тепловые свойства осадочных горных пород в условиях их естественного залегания. *Научно-методический электронный журнал концепт*. 2013;13: 1096–1100. Режим доступа: <https://e-koncept.ru/2013/53222.htm>
- Merriman J. D., Hofmeister A. M., Roy D. J., Whittington A. G. Temperature-dependent thermal transport properties of carbonate minerals and rocks. *Geosphere*. 2018;14(4): 1961–1987. <https://doi.org/10.1130/GES01581.1>
- Семенов В. П., Железняк М. Н., Кириллин А. Р., Жижин В. И. Теплопроводность осадочных горных пород лено-вилуйской нефтегазоносной

- провинции. *Криосфера Земли*. 2018;22(5): 30–38. [https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2018-5\(30-38\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2018-5(30-38))
16. Lindawati L., Yuliza N. F., Irwansyah I. Thermal Conductivity of Some Marble Stones Available in South Aceh District. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020;854: 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/854/1/012064>
17. Momenzadeh L., Moghtaderi B., Liu X., Sloan S. W., Belova I. V., Murch G. E. The thermal conductivity of magnesite. Dolomite and calcite as determined by molecular dynamics simulation. *Diffusion Foundations*. 2018;19: 18–34. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.19.18>
18. Попов П. А., Дукельский К. В., Миронов И. А., Смирнов А. Н., Смолянский П. Л., Федоров П. П., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность оптической керамики из CaF_2 . *Доклады РАН*. 2007;412(2): 185–187. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9483974>
19. Попов П. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В. Теплопроводность кристалла пирита FeS_2 в интервале температур 50–300 К. *Кристаллография*. 2013;58(2): 302–304. <https://doi.org/10.7868/s0023476113020227>
20. Fedorov P. P., Maslov V. A., Voronov V. V., Chernova E. V., Yarotskaya E. G., Gaynutdinov R. V., Popov P. A. Flintstone as nanocomposite material. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018;9(5): 603–608. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-5-603-608>
21. Попов П. А., Кузнецов С. В., Круговых А. А., Митрошенков Н. В., Балабанов С. С., Федоров П. П. Исследование теплопроводности PbS , CuFeS_2 , ZnS . Конденсированные среды и межфазные границы. 2020;22(1): 97–105. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2533>
22. Fedorov P. P., Novikov I. A., Voronov V. V., Bad'yanova L. V., Kuznetsov S. V., Chernova E. V. Transformation of siderite in the zone of hypergenesis. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2022;13(5): 539–545. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-5-539-545>
23. Popov P. A., Sidorov A. A., Kul'chenkov E. A., Anishchenko A. M., Avetissov I. Ch., Sorokin N. I., Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF_2 single crystal. *Ionics*. 2017;23(1): 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
24. Goldsmith J. R., Heard H. C. Subsolidus phase relations in the system CaCO_3 – MgCO_3 . *Journal of Geology*. 1961;69(1): 45–74. <https://doi.org/10.1086/626715>
25. Vinn O. Calcite in skeletons of annelids. In: *Calcite: formation, properties and applications*. NOVA Science Publ.; 2012. p. 245.
26. Оскотский В. С., Смирнов И. А. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. М.: Наука; 1972. 159 с.
27. Займан Дж. *Электроны и фононы*. М.: И.Л.; 1962. 1124 с.
28. *Теплопроводность твердых тел: Справочник под ред. А. С. Охотина*. М.: Энергоатомиздат; 1984. 320 с.
29. Klemens P. G. The thermal conductivity of dielectric solids at low temperatures (Theoretical). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1951;208(1092): 108–133. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0147>
30. Берман П. *Теплопроводность твердых тел*. М.: Мир; 1979. 286 с.
31. Попов П. А., Федоров П. П. *Теплопроводность фторидных оптических материалов*. Брянск: Группа компаний «Десяточка»; 2012. 210 с.

Информация об авторах

Попов Павел Аркадьевич, д. ф.- м. н., профессор, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>
tfbgubry@mail.ru

Зенцова Алена Андреевна, студентка, Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-9793-7099>
alenazen01@mail.ru

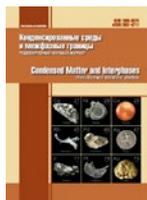
Новиков Иван Александрович, н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-4898-4662>
i.novikov@niigb.ru

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>
voronov@lst.gpi.ru

Чернова Елена Владимировна, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>
e-chernova@yandex.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023; одобрена после рецензирования 10.07.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.63

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел

А. В. Сюгаев[✉], В. Е. Порсев

*Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск 426067, Российская Федерация*

Аннотация

В работе предложен новый подход к анализу спектров электрохимического импеданса пористых танталовых тел, заключающийся в моделировании частотного отклика с использованием эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор. Показано, что предложенная схема хорошо описывает экспериментальные данные и позволяет определить ряд важных характеристик пористой структуры, в том числе вклад различного типа пор в суммарную емкость пористого тела, характерные времена релаксации и частоты активации разного типа пор. Анализировали два типа образцов - пористое танталовое тело, полученное спеканием порошка Ta, и пористое тело со сформированным слоем диэлектрика из Ta₂O₅. Моделирование показало значительное перераспределение вкладов различного типа пор в суммарную емкость после формирования Ta₂O₅, обусловленное преимущественной изоляцией наиболее мелких и труднодоступных пор. Результаты моделирования частотного отклика образцов согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии. Предложенный в работе подход может быть полезен для контроля и совершенствования технологии производства танталовых конденсаторов.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, пористая структура, моделирование

Источник финансирования: Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации FUUE-2024-0011).

Благодарности: Авторы выражают благодарность с. н. с. А. И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии, О. Б. Барышеву (АО «Элеконд») за предоставленные образцы пористых танталовых тел.

Для цитирования: Сюгаев А. В., Порсев В. Е. Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

For citation: Suygaev A. V., Porsev V. E. Electrochemical impedance of porous tantalum solids: modeling of frequency response. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

✉ Сюгаев Александр Вячеславович, e-mail: syual@udman.ru, syual@mail.ru

© Сюгаев А. В., Порсев В. Е., 2024



1. Введение

Танталовые конденсаторы являются важным типом электролитических конденсаторов и широко используются на практике. Роль анода в таких конденсаторах выполняет пористая основа из спеченного порошка тантала, покрытого тонким изолирующим слоем аморфного оксида тантала Ta_2O_5 . Электролит может быть как жидким, так и твердым – из MnO_2 или проводящего полимера (поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната). Поскольку емкость возникает на границах раздела, то увеличение площади поверхности пористого тела и ее доступности для электролита будет улучшать емкостные характеристики танталовых конденсаторов. Для развития технологии производства танталовых конденсаторов необходимы новые подходы к исследованию структуры пористых тел.

Электрохимическая импедансная спектроскопия является эффективным методом исследования электрохимического поведения пористых материалов в различных электрохимических системах и устройствах [1]. Частотный отклик трехмерных пористых электродов существенно отличается от отклика плоских электродов и позволяет исследовать геометрические факторы пористой структуры [1–7]. Альтернативным подходом к исследованию пористой структуры является метод БЭТ, в котором измеряется изотерма полимолекулярной адсорбции газов. Однако проникающая способность газов и жидкостей в пористом теле разная, особенно при малом размере пор и высокой вязкости жидкости. Вязкие жидкости (концентрированные растворы гидратов нитрата марганца, растворы поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната) широко используются при формировании слоя твердого электролита в поровом пространстве танталовых конденсаторов. Как следствие, метод БЭТ может привести к завышению результатов при определении площади поверхности, доступной для технологических жидкостей. Поэтому для пористых танталовых тел предпочтительным все же является метод электрохимического импеданса, позволяющий изучать взаимодействие пористой структуры именно с жидким электролитом.

Данная работа сфокусирована на моделировании частотного отклика пористых танталовых тел с использованием эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор и особенности ионного транспорта. С помощью моделирования были определены вклады в суммарную ем-

кость от пор различного типа, а также частоты переменного тока их активации. Образцы пористых тел исследованы как до, так и после формирования на поверхности слоя диэлектрика из Ta_2O_5 .

2. Образцы, методика эксперимента и обработка экспериментальных данных

Исследовались танталовые пористые образцы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда размером $4.45 \times 3.10 \times 1.46$ мм (аноды к танталовым конденсаторам), с приваренным танталовым токосъемником. Образцы были получены из танталового порошка ТаК-80, подробную информацию о его морфологии и химическом составе можно найти в работе [8], который спекали при температуре 1330 °С в вакуумной печи. Плотность образцов после спекания составляла 5.0 г/см³, что намного меньше, чем у тантала (16.65 г/см³), и свидетельствует о высокой пористости образцов. В дальнейшем этот образец будет иметь обозначение *Ta*. Исследования проводили как на образцах после спекания, так и на образцах с выращенным слоем диэлектрика из Ta_2O_5 (~100 нм), который формировали электрохимическим окислением в водном растворе H_3PO_4 . В дальнейшем он будет обозначаться *Ta/Ta₂O₅*. Данные по морфологии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S.

Измерения электрохимического импеданса выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Электролитом служил водный раствор сульфата натрия концентрацией 1 моль/л, деаэрированный высокочистым аргоном. Для качественной пропитки электролитом всего порового пространства образцы предварительно выдерживали в электролите в течение 16 часов. Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники изолировали с помощью парафина.

Спектры электрохимического импеданса записывали при потенциалах, на 100 мВ больших потенциалов разомкнутой цепи ($E_{p.c.} = -215$ мВ для *Ta*; 635 мВ для *Ta/Ta₂O₅* отн. Ag/AgCl электрода), чтобы исключить возможность протекания восстановительных реакций на границах раздела. Сравнение релаксации пористой структуры значительно отличающихся по структуре

образцов лучше всего проводить, анализируя спектры, полученные около $E_{p.c}$. Использование одного и того же потенциала для обоих образцов проблематично, поскольку значительное смещение потенциала от $E_{p.c}$ приводит к интенсивному протеканию побочных процессов, что сильно влияет на спектры импеданса. Например, образец *Ta* уже при 600 мВ отн. Ag/AgCl начинает интенсивно окисляться. В случае образца *Ta/Ta₂O₅* поляризация при отрицательных потенциалах приводит к трансформациям в слое поверхностного оксида.

Перед измерением спектров образцы выдерживали в течение 45 мин при заданном потенциале для достижения стационарного состояния системы. Амплитуда изменения потенциала при записи спектров составляла ±5 мВ, диапазон частот – от 50 кГц до 10 мГц. Моделирование экспериментальных данных проводили с помощью программы ZView Software.

Емкостные характеристики образцов определяли следующим образом [9, 10]. Импеданс (*Z*) и емкость (*C*) конденсатора связаны уравнением:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C(\omega)}, \quad (1)$$

где ω – круговая частота, *j* – мнимая единица.

Импеданс также может быть записан в комплексном виде:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (2)$$

где *Z'* и *Z''* – действительная и мнимая часть импеданса соответственно.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega(jZ'(\omega) - Z''(\omega))} = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega|Z(\omega)|^2}. \quad (3)$$

Для емкости также можно записать следующее уравнение:

$$C(\omega) = C'(\omega) + jC''(\omega), \quad (4)$$

где *C'* и *C''* – действительная и мнимая часть емкости соответственно.

Из уравнений (3) и (4) следует, что:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (5)$$

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (6)$$

Действительная часть емкости (*C'*) близка к реальной емкости образцов, которые наблюдаются, например, при постоянно-токовых изме-

рениях емкости (вольтамперные кривые, гальваностатический заряд-разряд). Мнимая часть (*C''*) отвечает рассеянию энергии при необратимых процессах [9].

Все зависимости приведены относительно частоты *f* (Гц), которая связана с круговой частотой следующим образом:

$$\omega = 2\pi f. \quad (7)$$

При расчете модуля импеданса (*|Z|*) и фазового угла (φ) использовали следующие уравнения:

$$|Z(f)| = \sqrt{(Z'(f))^2 + (Z''(f))^2}, \quad (8)$$

$$\varphi(f) = \arctg \frac{Z''(f)}{Z'(f)}. \quad (9)$$

Также рассчитывали модифицированный фазовый угол, скорректированный на величину сопротивления *Z'* при $f \rightarrow \infty$, по формуле [11]:

$$\varphi(f)_m = \arctg \frac{Z''(f)}{Z'(f) - Z'(f \rightarrow \infty)}. \quad (10)$$

Значение *Z'* при $f \rightarrow \infty$ определяли из зависимостей *Z'*(*Z''*), экстраполируя линейный участок с наклоном ~45° до оси *Z'*. Использование модифицированного фазового угла позволяет избежать искажения фазового угла в высокочастотной области, связанного с повышенным электросопротивлением образцов и электролита, и лучше описать зависимость $\varphi(f)$ с точки зрения отклика пористой структуры.

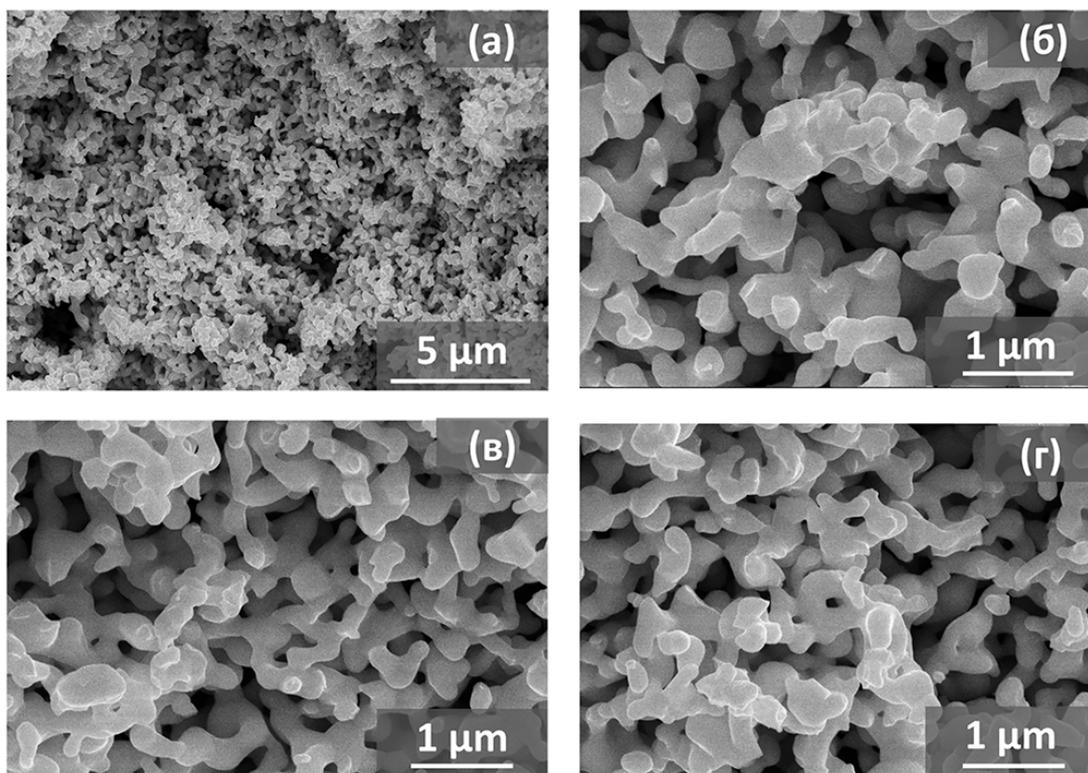
3. Результаты и обсуждение

3.1. Электрохимический импеданс и емкость пористых танталовых тел

На рис. 1. приведены электронно-микроскопические изображения сколов образцов. Хорошо видна пористая структура образцов. Для образца *Ta* наблюдаются поры размером 1–3 мкм (а–в) с формой, близкой к сферической, а также поры неправильной формы в диапазоне 0.1–1 мкм (в среднем ~0.3 мкм). Много мелких пор с размером менее 0.1 мкм (б–г). Пористая структура образца *Ta/Ta₂O₅* заметно отличается (д–ж), что связано с наличием слоя диэлектрика. Оксидный слой виден по краям частиц на изображениях в упруго рассеянных электронах (з). Он выглядит, как серая оболочка вокруг частиц толщиной около 100 нм. Крупные поры в *Ta/Ta₂O₅* имеют размеры 0.7–2 мкм (д, е). Также наблюдаются мелкие поры (0.2 мкм) и меньше (е и ж).

Зависимости *Z'*(*Z''*), *|Z|*(*f*) и φ (*f*) приведены на рис. 2. Для пористых электродов фазовый угол

Ta



Ta/Ta₂O₅

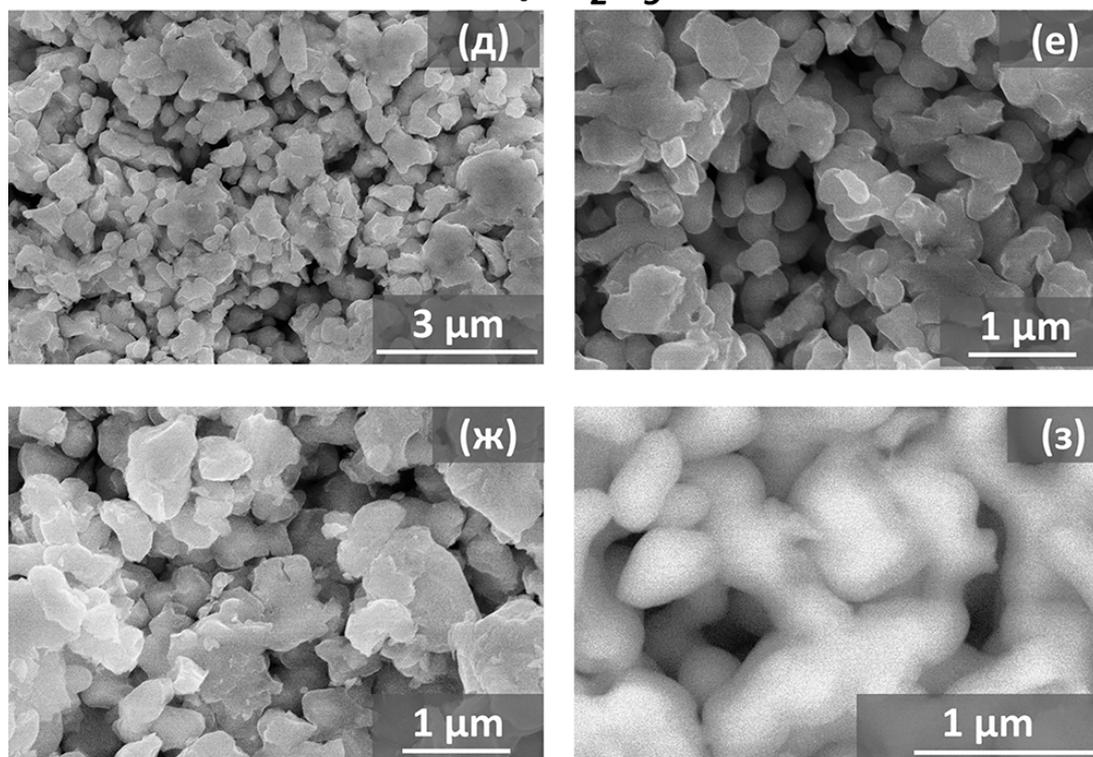


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения сколов образцов Ta (а–г) и Ta/Ta₂O₅ (д–з) во вторичных (а–ж) и в обратно отраженных электронах (з)

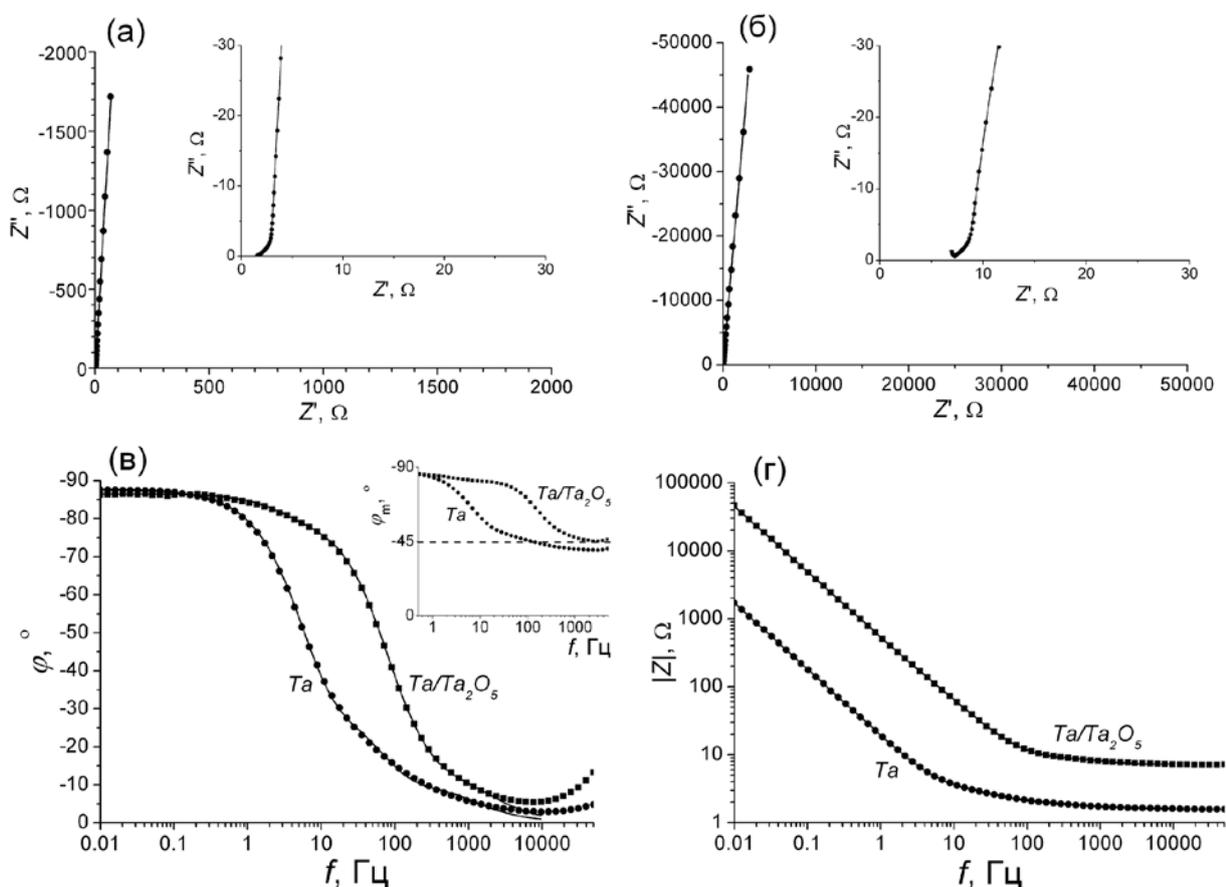


Рис. 2. Графики Найквиста для образцов *Ta* (а) и *Ta/Ta₂O₅* (б); зависимости $\varphi(f)$ (в) и $|Z|(f)$ (г). Линиями показаны результаты подгонки с использованием эквивалентной схемы (см. подробнее пункт 3.2). Вставка на (а) и (б) – фрагменты графиков Найквиста в высокочастотной области, вставка на (в) – зависимость фазового сдвига от частоты, скорректированного в соответствии с уравнением (10)

импеданса равен половине фазового угла, характерного для гладкого электрода при одном и том же характере межфазных процессов при $f \rightarrow \infty$ [1]. В случае идеально-поляризуемых стенок пористого материала это должно приводить к появлению при высоких частотах характерного участка с углом наклона $\sim 45^\circ$, который переходит в вертикальную линию. Похожая форма годографов импеданса наблюдается для исследованных пористых танталовых тел (см. рис. 2а, б).

Фазовый сдвиг (рис. 2в) для *Ta* и для *Ta/Ta₂O₅* в высокочастотной области составляет всего от -5 до -15° . Такое значение φ обусловлено искажением фазового сдвига, связанным с повышенным ESR образцов (*Equivalent Series Resistance*, эквивалентное последовательное сопротивление), которому отвечает Z' при $f \rightarrow \infty$. Оно складывается из электронного сопротивления контактов, токоъемника, самого материала пористого тела, включающего внутреннее сопротивление образующих его частиц и сопротивление меж-

ду частицами, а также ионного сопротивления электролита в ячейке. Корректировка фазового сдвига на величину $Z'(f \rightarrow \infty)$ по уравнению (10) приводит к значениям $\sim -45^\circ$ в области высоких частот (см. вставку рис. 2в), что является наиболее характерным для пористых электродов [1–5].

Значение $Z'(f \rightarrow \infty)$ значительно больше для *Ta/Ta₂O₅* (6.7Ω) по сравнению с образцом *Ta* (1.5Ω). Поскольку для образцов использовалась одна и та же ячейка и электролит, увеличение $Z'(f \rightarrow \infty)$ отвечает возрастанию электросопротивления пористого тела вследствие формирования диэлектрического слоя Ta_2O_5 . Образец *Ta/Ta₂O₅* имеет значительно больший импеданс во всем диапазоне частот переменного тока (рис. 2г).

При низких частотах на $Z'(Z'')$ зависимостях вместо вертикальной линии ($\varphi = -90^\circ$), характерной для идеального конденсатора, наблюдается линия с наклоном относительно оси Z' ($\varphi = -85^\circ$). Это свидетельствует о неидеальности поведения, которое моделируется с исполь-

зованием СРЕ-элемента (*Constant Phase Element*, элемент постоянной фазы). Если для идеального конденсатора импеданс равен:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C}, \tag{11}$$

то для СРЕ-элемента он равен:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\beta Q}, \tag{12}$$

где β – фактор идеальности, обычно лежащий в диапазоне $0.9 < \beta < 1$, Q – неидеальная емкость ($\text{Ф}\cdot\text{с}^{\beta-1}$) [1]. Неидеальность поведения в случае плоских образцов связывают обычно с шероховатостью поверхности [1, 12]. В случае пористых тел она также может быть связана с частотным откликом пористой структуры, зависящим от геометрических факторов и распределения пор по размерам [2, 3].

Уменьшение частоты приводит к более глубокому проникновению сигнала переменного тока в пору и постепенному «включению» более глубоких стенок пор [4, 13]. В альтернативном подходе, учитывающем распределение пор по размерам, предполагается, что при одной и той же частоте переменного тока глубина проникновения в мелкие поры меньше, чем в крупные поры [2, 3]. При достаточно низких частотах вся поверхность пор или же все, даже самые мелкие поры, дают вклад в межфазный импеданс. В этих условиях импеданс пористого электрода становится равен импедансу плоского электрода с площадью поверхности, равной полной поверхности пористого тела.

На рис. 3 приведены емкостные характеристики образцов, рассчитанных по уравнениям (5) и (6). Действительная часть емкости (C') наиболее близка к реальной емкости образцов, ко-

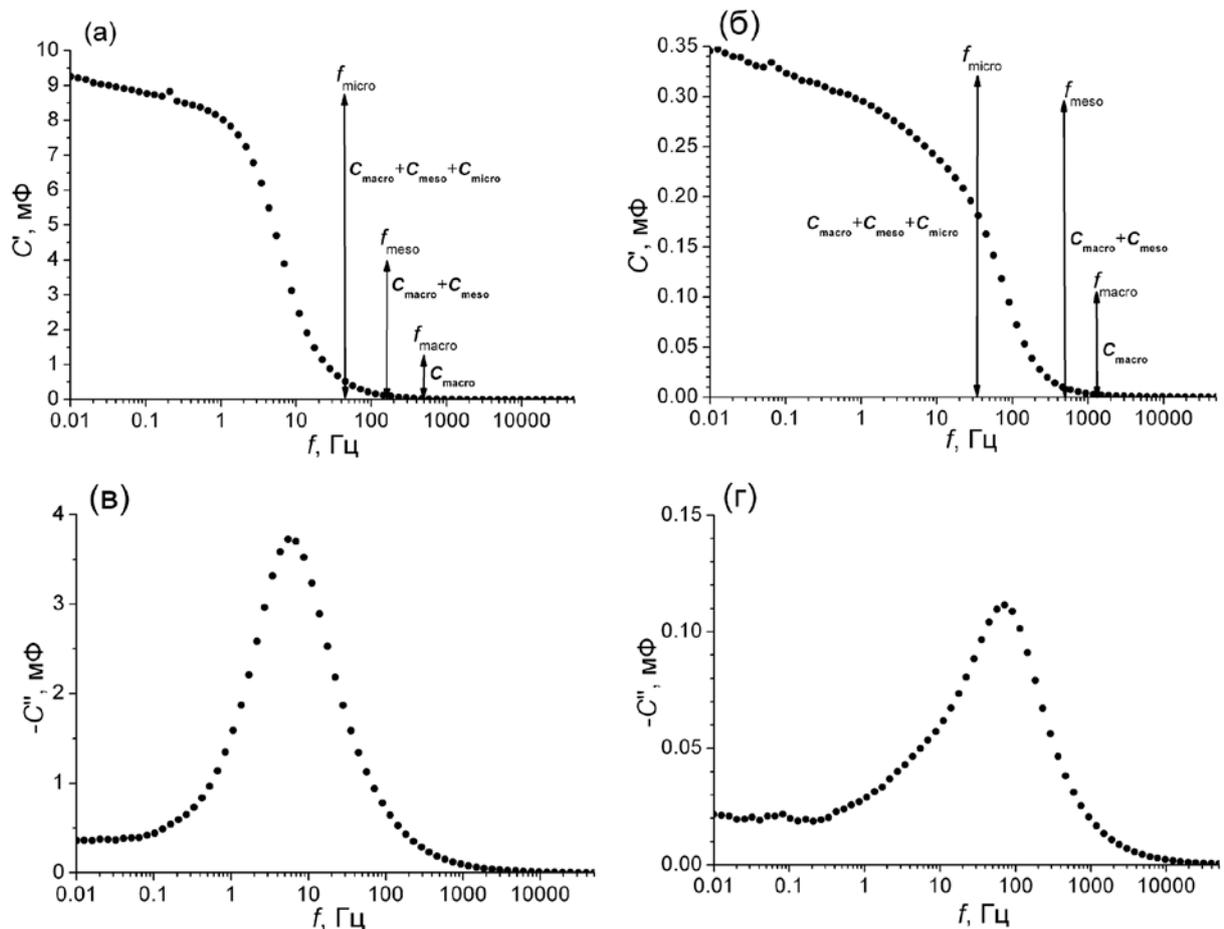


Рис. 3. Зависимости действительной и мнимой части емкости для Ta (а, в) и Ta/Ta_2O_5 (б, г) от частоты переменного тока. На рис. 3а и 3б стрелками дополнительно отмечены частоты активации разного типа пор и емкость, приходящаяся на поры разного типа, рассчитанные из результатов моделирования с помощью эквивалентной схемы (см. подробнее пункт 3.2)

торая наблюдается, например, при постоянно-токовых измерениях (потенциодинамические вольтамперные кривые; гальваностатический заряд-разряд) [9]. Для образца со слоем Ta_2O_5 C' значительно снижается (в ~ 27 раз при $f = 0.01$ Гц), что связано с появлением слоя диэлектрика, а также уменьшением площади поверхности, доступной для электролита. Несмотря на разные значения емкости, $C'(f)$ зависимость для обоих образцов аналогична, хотя частоты начала возрастания C' отличаются.

Мнимая часть емкости C'' отвечает рассеянию энергии при необратимых процессах [9]. Например, это могут быть тепловые потери, связанные с вращением и перемещением молекул воды под действием переменного тока, аналогично нагреву в микроволновой печи. Также это могут быть потери, связанные с перераспределением зарядов в пористой матрице [7]. Для $C''(f)$ зависимостей исследуемых образцов (рис. 3в, г) характерен экстремум, который соответствует времени релаксации всей системы и переходу от преимущественно резистивного к емкостному поведению образцов [14]. Экстремум на $C''(f)$ зависимостях наблюдается при частоте, при которой $\varphi = -45^\circ$ (рис. 2в).

3.2. Моделирование частотного отклика пористых танталовых тел

В случае пористых танталовых тел при построении эквивалентной электрической схемы необходимо учитывать различные элементы, дающие вклад в общее сопротивление системы: сопротивление самого материала, как между отдельными частицами тантала, так и внутри отдельных частиц; сопротивление контакта между токосъемником и пористым телом; сопротивление в слое/пленке поверхностного оксида; ионное сопротивление электролита, состоящее из «внешнего» поверхностного сопротивления на межфазных границах, а также «внутреннего» сопротивления электролита внутри пор различного размера. Возможен также вклад от сопротивления переноса заряда в случае протекания фарадеевских процессов. Ключевое значение имеет выбор подходящей линии передачи, моделирующей частотный отклик пористой структуры. В настоящий момент существует ряд подходов к моделированию частотного отклика пористых тел, например работы [2–6, 13, 15, 16]. Основные подходы к анализу электрохимического импеданса пористых электродов рассмотрены в одном из последних обзоров [17].

В одной из последних работ [7] был предложен интересный подход к моделированию поведения пористых углеродных материалов с учетом иерархии пор, проведено сравнение результатов моделирования с данными БЭТ и ртутной порометрии. Предполагается, что ионы электролита сначала проникают в наиболее крупные поры (макропоры), далее – в поры среднего размера (мезопоры), и в конце достигают самых мелких пор (микропор). Это схематично изображено на рис. 4а, где дополнительно продемонстрирована разница в частотах переменного тока, отвечающих активации пор различного типа. Это должно приводить к отклонению частотного отклика пористой структуры от поведения идеального конденсатора и должно учитываться при построении эквивалентной схемы. В предложенной в [7] эквивалентной схеме (рис. 4б) элемент индуктивности (L) моделирует электрические контакты; ESR относится, в основном, к сопротивлению электролита и самого материала. Затем идет сопротивление переноса заряда (R_{CT} , Charge Transfer) с сопутствующим ему параллельно соединенным элементом постоянной фазы (CPE_{CT}) для учета возможных фарадеевских процессов на межфазных границах. После чего идет короткая линия передачи, моделирующая частотный отклик иерархической пористой структуры. Фокус был сделан на определении времен релаксации ($RCPE$) для каждого типа пор, моделирующих миграцию ионов через иерархическую пористую структуру и связанных с их размером. Размер макропор (> 50 нм), мезопор (2–50 нм) и микропор (< 2 нм) в [7] соответствовал стандартной классификации пор по размерам. Данная схема была успешно использована для описания электрохимического импеданса серии углеродных образцов с различной пористостью, полученных пиролизом целлюлозы. Такой подход также оказался информативным при анализе частотного отклика пористых образцов лазерно-индуцированного графена [18].

В данной работе использована эквивалентная схема, аналогичная предложенной в [7], после модификации. Из схемы были удалены элементы, связанные с переносом заряда. Поскольку тантал является инертным коррозионностойким металлом, вкладом фарадеевских процессов в межфазный импеданс и емкость в условиях эксперимента можно пренебречь. Также был удален элемент L , поскольку в нашем случае в высокочастотной области индуктивность не наблюдалась, однако он может понадобиться при

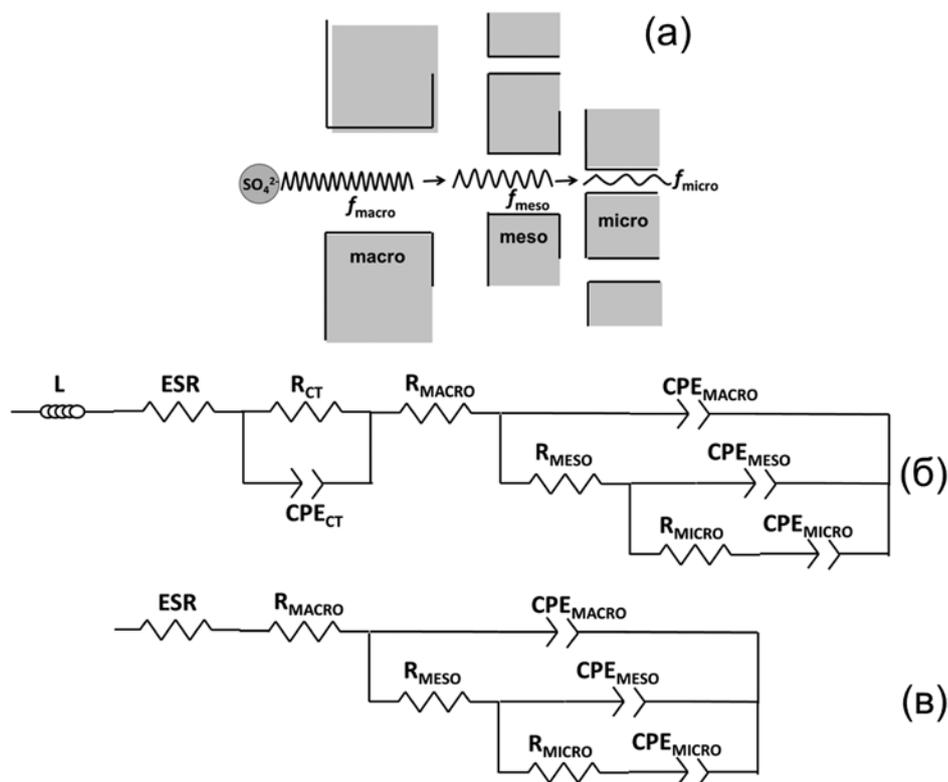


Рис. 4. Схема, демонстрирующая транспорт электролита в пористой структуре, где ионы перемещаются из макропор в мезопоры, после чего попадают в микропоры (а); эквивалентная схема, моделирующая частотный отклик иерархической пористой структуры из работы [7] (б); скорректированная эквивалентная схема, использованная для моделирования частотного отклика пористых танталовых тел (в)

проведении измерений в других условиях, например, в другом электролите или диапазоне частот переменного тока. Скорректированная схема приведена на рис. 4в. Необходимо отметить, что в предлагаемой схеме названия пор носят условный характер и не связаны с общепринятой классификацией пор по размерам. Они отражают только их положение в иерархии (рис. 4а) и в эквивалентной схеме (рис. 4в). Времена релаксации (τ) для каждого вида пор вычисляли следующим образом [7]:

$$\tau_{\text{macro}} = CPE_{\text{macro}} (ESR + R_{\text{macro}}), \quad (13)$$

$$\tau_{\text{meso}} = CPE_{\text{meso}} (ESR + R_{\text{macro}} + R_{\text{meso}}), \quad (14)$$

$$\tau_{\text{micro}} = CPE_{\text{micro}} (ESR + R_{\text{macro}} + R_{\text{meso}} + R_{\text{micro}}), \quad (15)$$

где CPE – неидеальная емкость.

Подгонка спектров электрохимического импеданса с помощью скорректированной эквивалентной схемы (в диапазоне 0.01–10000 Гц) дала хорошие результаты: $\chi^2 = 0.00070071$ для Ta и $\chi^2 = 0.00080137$ для Ta/Ta_2O_5 . Результаты подгонки показаны сплошными линиями на рис. 2. Основные параметры элементов, полученные в ре-

зультате подгонки, приведены в табл. 1. В табл. 1 приведено суммарное сопротивление для ESR и R_{macro} , поскольку разделить их вклады при последовательном соединении невозможно. Для пористого тела Ta/Ta_2O_5 все резистивные элементы в схеме характеризуются большим сопротивлением по сравнению с Ta , что связано со слоем

Таблица 1. Основные параметры элементов эквивалентной схемы, определенные подгонкой экспериментальных результатов

Элемент	Ta	Ta/Ta_2O_5
$ESR+R_{\text{macro}}, \Omega$	1.621	7.212
$Q(CPE_{\text{macro}}), \text{MФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	1.233	0.105
β_{macro}	0.93	0.96
R_{meso}, Ω	0.603	3.515
$Q(CPE_{\text{meso}}), \text{MФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	2.745	0.186
β_{meso}	0.99	0.96
R_{micro}, Ω	2.604	1074
$Q(CPE_{\text{micro}}), \text{MФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	4.719	0.027
β_{micro}	0.98	1.01

диэлектрика, а также возрастанием сопротивления электролита при уменьшении размера пор [15]. Если $(ESR+R_{macro})$ и R_{meso} возрастает в 4–6 раз, то R_{micro} – в ~400 раз, т. е. наиболее существенные изменения касаются труднодоступных пор наименьшего размера.

Полученные результаты моделирования позволяют получить некоторые дополнительные данные о поведении пористой структуры, что не было сделано в работе [7]. Поскольку фактор β для CPE-элементов варьируется в диапазоне 0.93–1.01, т. е. отклонения от идеальной емкости для пор любого типа невелики, можно значения неидеальной емкости (Q) для CPE рассматривать в качестве значений идеальной емкости (C), приходящихся на каждый вид пор. В пользу этого свидетельствует то, что сумма емкостей ($\sum C$) для всех видов пор, определенных из модели, хорошо согласуется со значениями C' (при минимальной частоте $f = 0.01$ Гц), полученными в эксперименте. Для образца Ta $\sum C = 8.70$ мФ, $C'(0.01) = 9.26$ мФ, разница составляет всего 6 %. Для Ta/Ta_2O_5 $\sum C = 0.318$ мФ, $C'(0.01) = 0.345$ мФ, разница – 8 %.

В данной работе мы также определили частоты «включения» (активации) для каждого типа пор, исходя из рассчитанного времени релаксации, которое соответствует переходу от преимущественно резистивного к емкостному поведению. Частоту активации определяли следующим образом:

$$f_{pore} = \frac{1}{\tau_{pore}} \tag{16}$$

В табл. 2 приведены доли емкости, приходящийся на каждый вид пор, а также времена релаксации и частоты активации пор различного типа, определенные из уравнений (13)–(16). Для наглядности частоты активации и доли в емкости для разного типа пор, полученные при моделировании частотного отклика, продемонстрированы стрелками на зависимостях $C'-f$ (рис. 3а и б).

Довольно низкие значения времен релаксации свидетельствуют о том, что большинст-

во пор по стандартной классификации может быть отнесено к макропорам (> 50 нм). Например, времена релаксации для макропор в работе [7] имели значения порядка десяти миллисекунд. Как уже упоминалось выше, классификация пор в нашем случае условна и связана с их положением в иерархии (рис. 4а). Иерархичность пористой структуры хорошо прослеживается на электронно-микроскопических изображениях (рис. 1).

Для образца Ta к «макропорам», дающим 14 % емкости, вероятнее всего, относятся поры с размерами 1–3 мкм (рис. 1а-в). «Мезопоры», дающие 32 % емкости, имеют размер 0.1–1 мкм, средний размер ~0.3 мкм (рис. 1б-в). Больше половины емкости дают «микропоры» с размером ≤ 0.1 мкм (рис. 1б-в). Соотношение долей емкости от «макропор» и «мезопор» для Ta и Ta/Ta_2O_5 сопоставимо и составляет приблизительно 1 к 2. При этом размеры «макропор» (0.7–2) и «мезопор» (≤ 0.2 мкм) для Ta/Ta_2O_5 меньше (рис. 1д-ж), чем для Ta , что связано с появлением в них оксидного слоя толщиной 100 нм. Наблюдается резкое уменьшение вклада от «микропор» с 54 до 9 % при переходе от образца Ta к образцу Ta/Ta_2O_5 . Это связано с блокировкой «микропор» оксидным слоем, поскольку размеры «микропор» в Ta оказались сравнимы с толщиной слоя диэлектрика в Ta/Ta_2O_5 . Однако полной блокировки не происходит. Обнаружить «микропоры» на электронно-микроскопических изображениях Ta/Ta_2O_5 затруднительно из-за их малого размера и небольшого количества.

Времена релаксации могут использоваться для сравнения размеров пор в образцах с аналогичной формой пор, строением межфазных границ и процессов. При прочих равных условиях, чем меньше размер поры, тем больше время релаксации и тем ниже частота ее включения [2, 3, 7]. Разная толщина оксидного слоя в Ta и Ta/Ta_2O_5 не позволяет сравнить размеры пор в этих образцах на основании рассчитанных времен релаксации. Оксидный слой большой толщины приводит к уменьшению времен релаксации «макро-» и «мезопор» в случае Ta/Ta_2O_5

Таблица 2. Доля емкости, характерное время релаксации и частота активации для разного вида пор, рассчитанные из параметров схемы, моделирующей частотный отклик пористого тела

	«Макропоры»			«Мезопоры»			«Микропоры»		
	$N, \%$	$\tau_{macro}, \text{мс}$	$f_{macro}, \text{Гц}$	$N, \%$	$\tau_{meso}, \text{мс}$	$f_{meso}, \text{Гц}$	$N, \%$	$\tau_{micro}, \text{мс}$	$f_{micro}, \text{Гц}$
Ta	14	2.00	500	32	6.10	164	54	22.8	44
Ta/Ta_2O_5	33	0.76	1316	58	2.00	500	9	29.3	34

по сравнению с Ta , несмотря на уменьшение их размеров. С другой стороны, большее время релаксации «микропор» для Ta/Ta_2O_5 по сравнению с Ta может указывать на особенно сильное уменьшение их размера в Ta/Ta_2O_5 .

4. Выводы

Показано, что использование эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор в пористом теле, позволяет хорошо описать электрохимический импеданс пористых танталовых тел, и может дать ценную информацию об особенностях пористой структуры и ее взаимодействия с жидкой фазой. Результаты, полученные из моделирования частотного отклика реальных образцов, хорошо согласуются с данными, полученными сканирующей электронной микроскопией. Предложенный подход к моделированию спектров импеданса позволяет оценить доступность пористой структуры для электролита и определить долю поверхности, приходящийся на каждый тип пор. Эти данные могут быть полезны для определения характеристик пористой структуры в зависимости от режимов получения и обработки пористого тела в технологии танталовых конденсаторов. Также есть возможность моделирования взаимодействия пористой структуры танталовых тел с технологическими жидкостями, используемыми для получения твердых электролитов танталовых конденсаторов (концентрированные растворы нитрата марганца, растворы поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната).

Заявленный вклад авторов

Сюгаев А. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Порсев В. Е. – проведение исследования, написание и редактирование текста.

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. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. *Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учебное пособие по спецкурсу*. Изд-во Пермский гос. университет; 2009. 238 с.

2. Song H.-K., Jung Y.-H., Lee K.-H., Dao L. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous elec-

trodes: the effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*. 1999;44(20): 3513–3519. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00121-8)

3. Song H.-K., Hwang H.-Y., Lee K.-H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(14): 2241–2257. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00436-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00436-3)

4. Keiser H., Beccu K. D., Gutjahr M. A. Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen. *Electrochimica Acta*. 1976;21(8): 539–543. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85147-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85147-X)

5. Candy J.-P., Fouilloux P., Keddam M., Takenouti H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1981;26(8): 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85072-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85072-4)

6. Raistrick I. D. Impedance studies of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 1990;35(10): 1579–1586. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80013-E](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80013-E)

7. Abouelamaiem D. I., He G., Neville T. P., ... Brett D. J. L. Correlating electrochemical impedance with hierarchical structure for porous carbon-based supercapacitors using a truncated transmission line model. *Electrochimica Acta*. 2018;284: 597–608. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.190>

8. Трещев С. Ю., Старостин С. П., Михайлова С. С., ... Лебедев В. П. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала. *Химическая физика и мезоскопия*. 2014;16(4): 609–615. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22662614>

9. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(3): A292–A300. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>

10. Itagaki M., Suzuki S., Shitanda I., Watanabe K. Electrochemical impedance and complex capacitance to interpret electrochemical capacitor. *Electrochemistry*. 2007;75(8): 649–655. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.649>

11. Orazem M. E., Pèbère N., Tribollet B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153(4): B129–B136. <https://doi.org/10.1149/1.2168377>

12. Pajkossy T. Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions – Surface roughness, CPE and related issues. *Solid State Ionics*. 2005;176(25–28): 1997–2003. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.023>

13. Macdonald D. D., Urquidi-Macdonald M., Bhakta S. D., Pound B. G. The electrochemical impedance of porous nickel electrodes in alkaline media: II. Non-uniform transmission line analysis. *Journal of The*

Electrochemical Society. 1991;138: 1359–1363. <https://doi.org/10.1149/1.2085786>

14. Lima-Tenório M. K., Ferreira C. S., Rebelo Q. H. F., ... Aparecido Pocrifka L. Pseudocapacitance properties of Co_3O_4 nanoparticles synthesized using a modified sol-gel method. *Materials Research*. 2018;21(2): e20170521. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0521>

15. Nguyen P. H., Paasch G. Transfer matrix method for the electrochemical impedance of inhomogeneous porous electrodes and membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;460(1-2): 63–79. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00343-X)

16. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media; 2013. 607 p.

17. Huang J., Gao Y., Luo J., ... Zhang J. Editors' choice—review—impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167: 166503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc655>

18. Syugaev A. V., Zonov R. G., Mikheev K. G., Maratkanova A. N., Mikheev G. M. Electrochemical impedance of laser-induced graphene: Frequency response of porous structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2023;188: 111533. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111533>

Информация об авторах

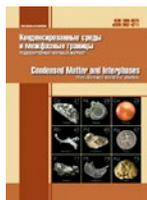
Сюгаев Александр Вячеславович, к. х. н., с. н. с. лаборатории ультрадисперсных систем отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института, Удмуртский федеральный исследовательский центр (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2190-395X>
syual@udman.ru

Порсев Виталий Евгеньевич, к. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории механоактивации органических систем отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института, Удмуртский федеральный исследовательский центр (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1949-7371>
porsev@udman.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023; одобрена после рецензирования 19.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818>

Состав и структура вольфрамсурьмяной кислоты

П. В. Тимушков¹✉, В. А. Бурмистров¹, М. Н. Ульянов¹, В. Н. Семенов²¹ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет,
ул. Молодогвардейцев 70б, Челябинск 454021, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Синтезированы вольфрамсурьмяные кислоты (ВСК) состава $H_{(2-x)}Sb_{(2-x)}W_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 1.45$; $0 < n \leq 2.0$) путем гидролиза предварительно окисленной азотной кислотой треххлористой сурьмы в присутствии различного количества Na_2WO_4 . Для получения водородных форм ВСК образцы выдерживали в 96%-ном растворе серной кислоты, осадок отмывали до нейтральной реакции и высушивали на воздухе. Количество ионов вольфрама, сурьмы и серебра в ВСК определяли при помощи энергодисперсионного анализа. Изменение структурных параметров при допировании СК ионами вольфрама исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение). Количество ионов оксония в ВСК определяли по их замещению в эквивалентных количествах на ионы серебра (Ag^+ -формы ВСК).

Все полученные образцы ВСК и Ag^+ -формы ВСК имели структуру типа пирохлора, пространственная группа симметрии $Fd\bar{3}m$. Уточнение расположения атомов в структуре методом Ритвельда показало, что ионы вольфрама замещают ионы сурьмы и статистически располагаются в 16с, анионы кислорода – в 48f, а ионы оксония и молекулы воды – в 16d и 8b позициях соответственно.

При введении в образцы ионов вольфрама изменяются структурные параметры полученных фаз. Происходит уменьшение параметра элементарной ячейки и расстояния между ионами сурьмы и анионами кислорода, при этом наблюдается увеличение расстояния между ионами оксония и анионами кислорода, находящимися в 48f позициях. Это делает возможным отрыв протона от молекул оксония и его транспорт по системе водородных связей, образованных молекулами воды.

Ключевые слова: твердые электролиты оксиды сурьмы, оксиды вольфрама, сурьмяная кислота, структура типа пирохлора

Для цитирования: Тимушков П. В., Бурмистров В. А., Ульянов М. Н., Семенов В. Н. Состав и структура вольфрамсурьмяной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 146–152. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818>

For citation: Timushkov P. V., Burmistrov V. A., Ulyanov M. N., Semenov V. N. Composition and structure of tungsten antimony acid. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 146–152. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818>

✉ Тимушков Пётр Викторович, e-mail: p.timushkov@mail.ru

© Тимушков П. В., Бурмистров В. А., Ульянов М. Н., В. Н. Семенов, 2024



1. Введение

Материалы, обладающие высокой протонной проводимостью, представляют интерес в связи с созданием электрохимических источников тока [1–2]. Одним из таких соединений является сурьмяная кислота (СК), имеющая структуру типа пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$) [3]. Особенность СК состоит в том, что ее структура образована из сочлененных сурьмяно-кислородных октаэдров, имеющих отрицательный заряд. Для его компенсации необходимо наличие положительно заряженных частиц, таких как ионы оксония, серебра, калия, натрия и др. [4]. При этом молекулы воды располагаются в части позиций, расположенных в гексагональных полостях, и могут образовывать с протонами ионы оксония или диакваводородные ионы [4]. От количества молекул воды и оксония зависит величина протонной проводимости СК [5].

В работах [6–9] показано, что замещение ионов сурьмы $Sb(V)$ на $W(VI)$ в сложных оксидах сурьмы создает дефектность в кислородной подрешетке и способствует росту ионной проводимости. По-видимому, создание дополнительных вакансий, которые могут заполняться молекулами воды, должно приводить к перестройке протонгидратной подрешетки СК и, как следствие этого, к увеличению протонной проводимости. Образование вакантных позиций возможно введением в структуру СК ионов $W(VI)$ с близким значением ионного радиуса [5], но имеющих отличную от ионов $Sb(V)$ валентность. Однако данные по синтезу и исследованию структуры сложных оксидов сурьмы, допированных ионами вольфрама, натрия, калия, немногочисленны и относятся к образцам, синтезированным твердофазным способом [5–10]. Водородные формы, полученные замещением одновалентных ионов в этих соединениях на ионы оксония [11], не являются полностью гидратированными соединениями.

В связи с этим цель работы состояла в разработке способа синтеза вольфрамсурьмяной кислоты (ВСК) с различным содержанием ионов $W(VI)$, определение концентрационного интервала устойчивости образующихся фаз и их структурных параметров.

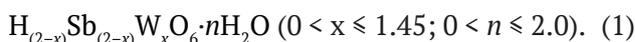
2. Экспериментальная часть

Синтез образцов ВСК проводили путем гидролиза предварительно окисленного азотной кислотой $SbCl_3$ в присутствии Na_2WO_4 . Полученный осадок кипятили в течение 6 часов, выдер-

живали в маточном растворе в течение семи суток, отмывали дистиллированной водой и высушивали. Варьирование соотношения W/Sb в полученных фазах проводили за счет изменения количества Na_2WO_4 в исходных растворах.

Для получения водородной формы образцы выдерживали в 96%-ном растворе серной кислоты при комнатной температуре в течение длительного времени, осадок отмывали до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

Полученные образцы ВСК представляли собой порошок белого цвета и имели состав, который можно описать химической формулой:



Количество протонов (оксония) в структуре полученных фаз ВСК определяли, используя ионный обмен. Для этого образец помещали в концентрированный раствор $AgNO_3$ и выдерживали в течение суток, после чего отмывали от избытка серебра и азотной кислоты до отсутствия реакции на ионы Ag^+ . Количество в структуре ионов серебра, сурьмы и вольфрама определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием EDXRF-спектрометра (AR QUANT'X компании Thermo Fisher Scientific) по стандартной методике.

Фазовый состав контролировали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение) в диапазоне углов дифракции 2θ от 10° до 70° с шагом 0.01° . Структура полученных соединений была уточнена методом Ритвельда с помощью программного обеспечения Powdercell. Для генерации линейной формы дифракционных максимумов была выбрана функция псевдо-Фойгта. Для расчета расстояния между $16d$, $16c$ и $48f$ позициями использовали формулы приведенные в работе [12].

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов СК и ВСК имеют одинаковый набор дифракционных максимумов, совокупность которых удовлетворительно описывается законами погасания для кристаллов кубической сингонии структуры типа пирохлора пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}m$ [13]. По мере увеличения количества ионов вольфрама в ВСК не наблюдается существенного перераспределения относительных интенсивностей рефлексов с четными и нечетными индексами. При этом происходит смещение рефлексов в сторону больших углов (рис. 1) Это может сви-

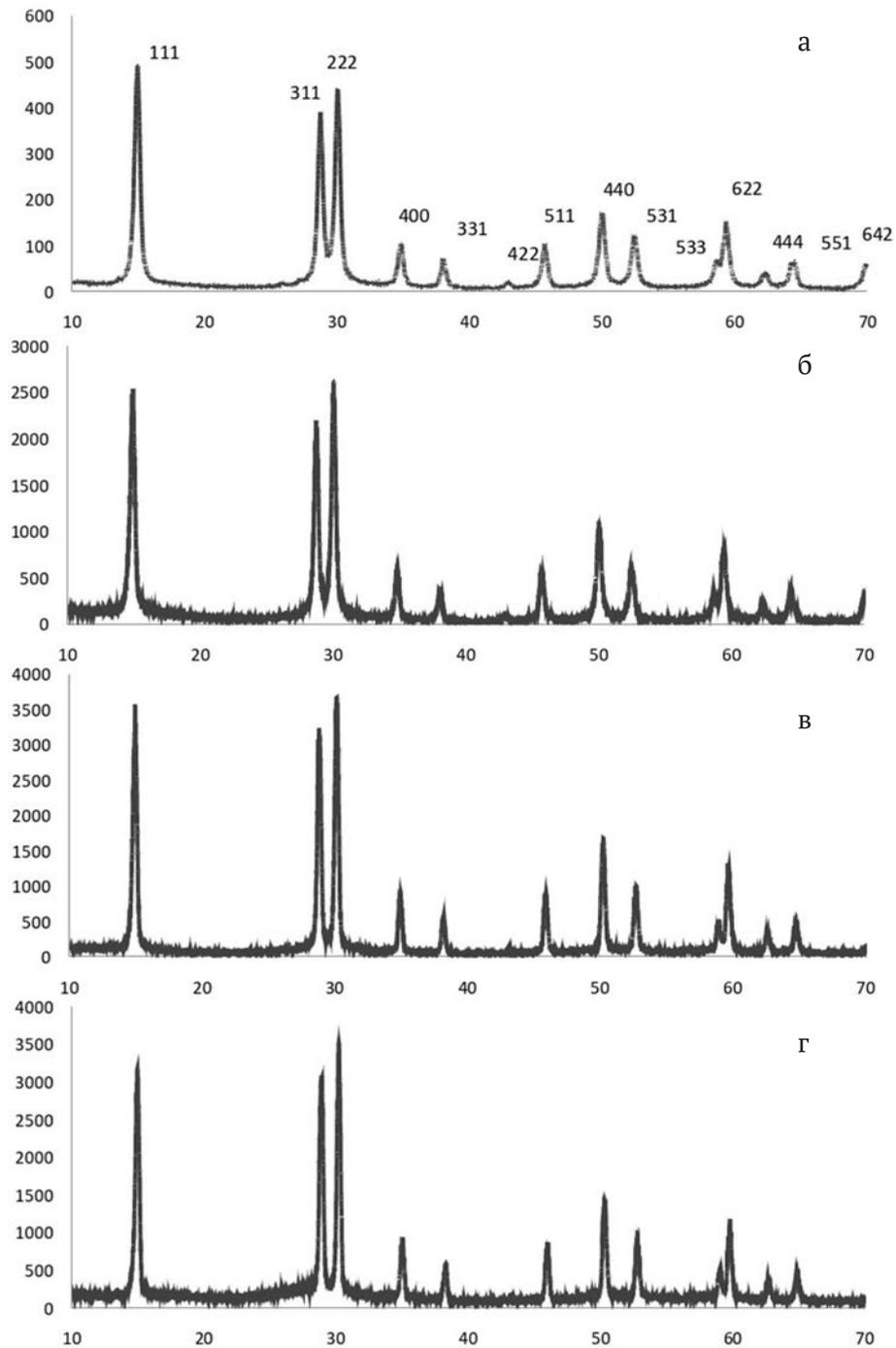


Рис. 1. Рентгенограммы образцов СК и ВСК, полученных путем соосаждения в растворах, содержащих ионы сурьмы и вольфрама в разных соотношениях: СК(а), W/Sb = 1/15(б), W/Sb = 3/5(в), W/Sb = 5/3(г)

детельствовать о замещении части ионов сурьмы на ионы вольфрама и изменении структурных параметров.

Элементный анализ ВСК показал, что при увеличении концентрации ионов вольфрама в исходных растворах происходит их возрастание с одновременным уменьшением количест-

ва ионов сурьмы в твердой фазе. При этом наблюдается совпадение зависимости изменения соотношений W/Sb по данным рентгеноспектрального анализа с рассчитанными по формуле (1) (рис. 2). С учетом рентгеновского анализа это позволяет утверждать о замещении ионов Sb(V) на W(VI) в тех же кристаллографиче-

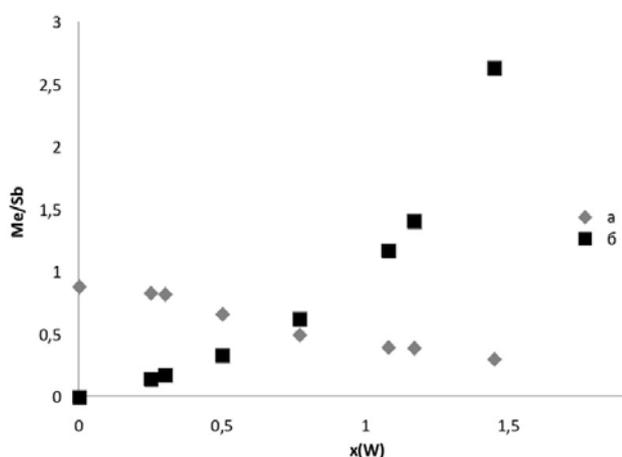


Рис. 2. Изменение соотношения ионов Ag/ (Sb + W) (а) и W/Sb (б) при допировании СК ионами вольфрама по данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рассчитанных (сплошные линии) согласно формуле (1) для ВСК и Ag-форм ВСК при средней степени замещения протонов на ионы серебра, равной 0.93

ских позициях и считать полученные образцы ВСК твердыми растворами замещения. В предположении, что количество анионов кислорода в октаэдрах не изменяется, а число протонов должно соответствовать электронейтральности соединений, предложены химические формулы, описывающие составы полученных фаз ВСК (табл. 1).

Для экспериментального уточнения количества протонов в ВСК были проведены дополнительные исследования образцов, в которых ионы водорода в растворах азотнокислого серебра были замещены на ионы серебра (Ag-формы ВСК).

Как следует из данных рентгеновского анализа, при ионном обмене совокупность дифрак-

ционных максимумов не изменяется, а наблюдается уменьшение относительных интенсивностей рефлексов с четными и нечетными индексами (рис. 3). Это указывает на замещение протонов (оксония) на ионы серебра ВСК [11] без изменения симметрии кристаллической решетки. Количество ионов серебра в образцах ВСК уменьшается с ростом числа замещенных ионов сурьмы на ионы вольфрам (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении числа протонов в образцах ВСК при введении ионов вольфрама.

Полученные данные о составе образцов позволяют предложить модель расположения ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора. Основной каркас структуры образуют сурьмяно-кислородные и вольфрам-кислородные октаэдры, сочлененные вершинами. При этом ионы сурьмы и вольфрама располагаются в центре октаэдров (16с-позиции), а анионы кислорода – в их вершинах (48f-позиции). Ионы оксония и молекулы воды при этом статистически располагаются в 16d и 8b позициях.

Полнопрофильный анализ ВСК показал хорошее совпадение предложенной модели распределения ионов по позициям структуры типа пирохлора с экспериментальными данными (табл. 2). Вместе с тем при увеличении количества ионов вольфрама в образцах ВСК происходит уменьшение параметра элементарной ячейки от 10.337 СК до 10.254 для ВСК состава $H_{0.55}Sb_{0.55}W_{1.45}O_6 \cdot nH_2O$ (табл. 2). Одновременно с этим наблюдается уменьшение расстояния между 16с(Sb,W) – 48f(O) позициями, а также рост расстояния между 16d(H_3O^+) – 48f(O) позициями (рис. 4). Фиксируется увеличение параметра x кислородных атомов (табл. 2).

Таблица 1. Количество ионов Sb(V) и W(VI) в образцах ВСК и ионов серебра в Ag-формах ВСК, полученных по результатам рентгенофлуоресцентной спектроскопии

№ п/п	Н-форма ВСК			Ag-форма ВСК	Брутто-формула ВСК
	Sb атм.%	W атм.%	W/Sb	Ag/Sb	
1	100	0	0	0.886	$H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$
2	87.5	12.5	0.142	0.954	$H_{1.75}Sb_{1.75}W_{0.25}O_6 \cdot nH_2O$
3	85.0	15.0	0.176	0.970	$H_{1.70}Sb_{1.70}W_{0.30}O_6 \cdot nH_2O$
4	75.0	25.0	0.333	0.887	$H_{1.50}Sb_{1.50}W_{0.50}O_6 \cdot nH_2O$
5	61.5	38.5	0.626	0.813	$H_{1.25}Sb_{1.25}W_{0.77}O_6 \cdot nH_2O$
6	46.0	54.0	1.173	0.869	$H_{0.92}Sb_{0.92}W_{1.08}O_6 \cdot nH_2O$
7	41.5	58.5	1.409	0.951	$H_{0.85}Sb_{0.85}W_{1.17}O_6 \cdot nH_2O$
8	27.5	72.5	2.636	1.092	$H_{0.55}Sb_{0.55}W_{1.45}O_6 \cdot nH_2O$

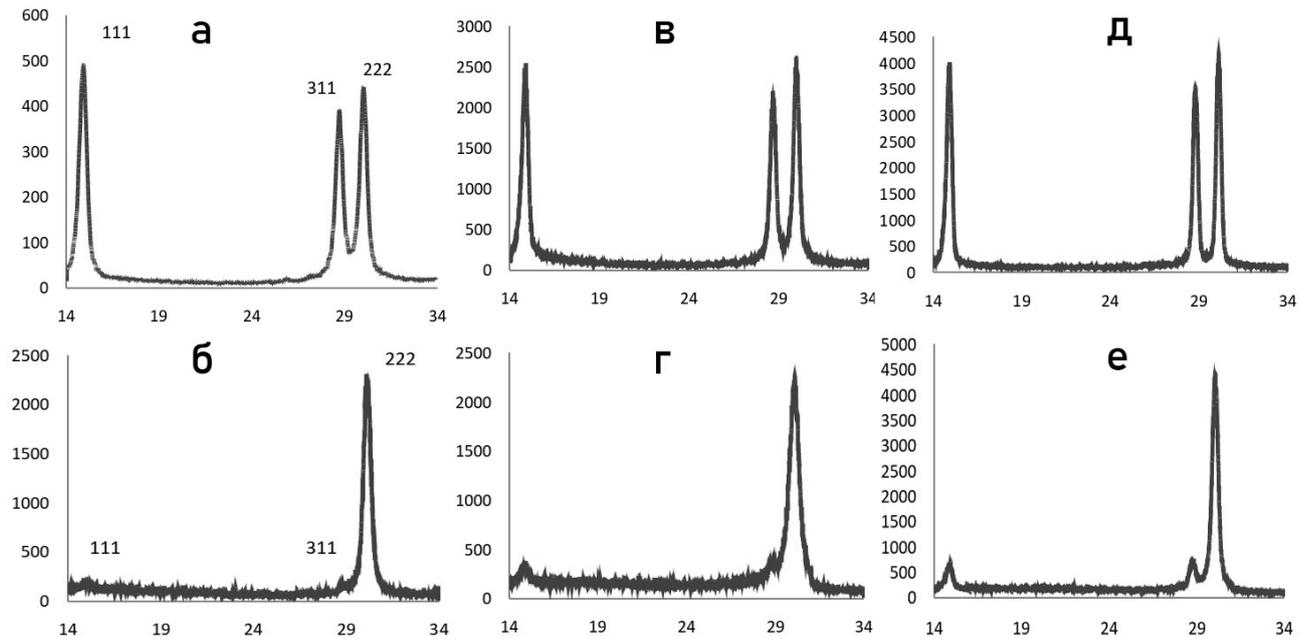


Рис. 3. Рентгенограммы СК, ВСК и Ag-формы образцов СК и ВСК составов $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ (а); $Ag_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ (б); $H_{1.70}Sb_{1.70}W_{0.30}O_6 \cdot nH_2O$ (в); $Ag_{1.70}Sb_{1.70}W_{0.30}O_6 \cdot nH_2O$ (г); $H_{0.85}Sb_{0.85}W_{1.17}O_6 \cdot nH_2O$ (д); $Ag_{0.85}Sb_{0.85}W_{1.17}O_6 \cdot nH_2O$ (е)

Таблица 2. Расположение атомов по кристаллографическим позициям структуры воздушносухих образцов СК и ВСК состава $H_{(2-x)}Sb_{(2-x)}W_xO_6 \cdot nH_2O$ (где $0 < x \leq 1.45$; $0 < n \leq 2.0$) по данным полнопрофильного рентгеновского анализа. Значения параметра a элементарной ячейки и фактора корреляции Rwp

№ п/п	Состав ВСК	16d	16c		48f	8b	$a, \text{Å}$	Rwp	$x(O)$
		H^+/H_3O^+	Sb^{5+}	W^{6+}	O^{2-}	H_2O			
1	$H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$	16	16	0	48	8	10.34	11	0.32
2	$H_{1.75}Sb_{1.75}W_{0.25}O_6 \cdot nH_2O$	14	14	2	48	8	10.32	11.03	0.327
3	$H_{1.70}Sb_{1.70}W_{0.30}O_6 \cdot nH_2O$	13.6	13.6	2.4	48	8	10.31	9.84	0.329
4	$H_{1.50}Sb_{1.50}W_{0.50}O_6 \cdot nH_2O$	12	12	4	48	8	10.31	9.28	0.330
5	$H_{1.23}Sb_{1.23}W_{0.77}O_6 \cdot nH_2O$	9.84	9.84	6.16	48	8	10.29	8.44	0.330
6	$H_{0.92}Sb_{0.92}W_{1.08}O_6 \cdot nH_2O$	7.36	7.36	8.64	48	8	10.28	9.74	0.330
7	$H_{0.85}Sb_{0.85}W_{1.17}O_6 \cdot nH_2O$	6.64	6.64	9.36	48	8	10.27	9.72	0.330
8	$H_{0.55}Sb_{0.55}W_{1.45}O_6 \cdot nH_2O$	4.4	4.4	11.6	48	8	10.25	10.45	0.330

Это может быть связано с тем, что ионы вольфрама имеют большую электроотрицательность, чем ионы сурьмы, и изменяют электронную плотность вблизи анионов кислорода, что приводит к искажению сурьмяно-кислородных октаэдров, уменьшению межионных расстояний и параметра элементарной ячейки. Увеличение расстояний между оксонием и анионами кислорода делает более вероятным отрыв протона от молекул оксония и его транспорт по системе водородных связей, образованных молекулами воды.

4. Заключение

Установлены условия синтеза образцов ВСК состава $H_{(2-x)}Sb_{(2-x)}W_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 1.45$; $0 < n \leq 2.0$) для широкого интервала концентраций и показано, что фазы ВСК имеют структуру типа пирохлора, при этом ионы сурьмы и вольфрама статистически располагаются в 16c, анионы кислорода в 48f, а ионы оксония и молекулы воды в 16d и 8b позициях, соответственно.

Замещение части ионов сурьмы на ионы вольфрама в СК приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки и изменению ме-

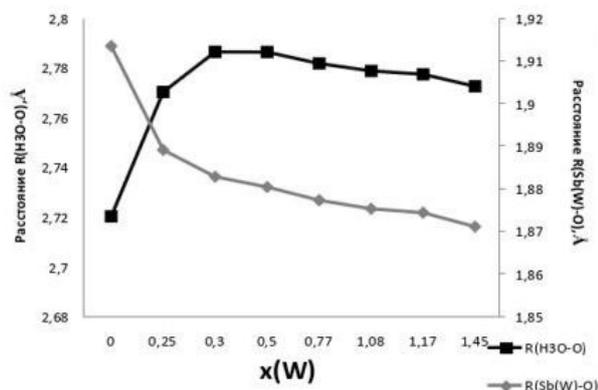


Рис. 4. Расстояние между позициями 16d-,16с- и 48f-позициями от доли замещения вольфрамом рассчитанных по формуле 2. $R(H_3O^+-O)$ – расстояние между 16d- и 48f-позициями, $R(Sb(W)-O)$ – расстояние между 16с- и 48f-позициями

жонных расстояний, что обусловлено изменением энергии взаимодействия в вольфрам-кислородных октаэдрах и уменьшением количества протонов в структуре.

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. Курзина Е. А., Стенина И. А., Dalvi A., Ярославцев А. Б. Синтез и ионная проводимость твердых электролитов на основе фосфата лития-титана. *Неорганические материалы*. 2021;57(10): 1094–1101. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100079>
2. Bedin V. Y., Kazachiner O. V., Asabina E. A., ... Yaroslavtsev A. B. Phase formation and ionic conductivity of $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ phosphates. *Inorganic Materials*. 2022;58(1): 64–70 <https://doi.org/10.1134/S0020168522010046>
3. Полюнова Т. Н., Порай-Кошиц М. А. Стереохимия соединений пятивалентной сурьмы. *Журнал структурной химии*. 1966;7(4): 642–655. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/59076/>
4. Строганов Е. В., Смирнов Ю. Н., Салтыкова В. А., Маркин В. Н. Структура пирохлора в свете рассмотрения элементарных структурных мотивов. *Вестник Ленинградского государственного университета*. 1979;4(1): 46–48.

5. Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А., Калганов Д. А. О механизме протонной проводимости полисурьмяной кислоты. *Челябинский физико-математический журнал*. 2021;6(1): 95–110. <https://doi.org/10.47475/2500-0101-2021-16108>

6. Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А. Образование ионпроводящих фаз со структурой дефектного пирохлора в системе $K_2O-Sb_2O_3-WO_3$. *Неорганические материалы*, 2003;39(1): 77–77 <https://doi.org/10.1023/A:1021895304326>

7. Лулицкая Ю. А., Бурмистров В. А. Фазы со структурой типа пирохлора, образующиеся в системе $(yx)K_2CO_3-xNa_2CO_3-ySb_2O_3-2(2-y)WO_3$ ($0 \leq x \leq y$, $1.0 \leq y \leq 1.375$) при нагревании. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2009;(25): 50–54. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12786139>

8. Лулицкая Ю. А., Бурмистров В. А., Калганов Д. А. Структура и ионная проводимость твердых растворов в системе $K_2CO_3-AgNO_3-Sb_2O_3-MeO_3$ ($Me = W, Mo$). *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015;(6): 83–83. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060141>

9. Knyazev A. V., Tananaev I. G., Kuznetsova N. Y., Smirnova N. N., Letyanina I. A., Ladenkov I. V. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide. *Thermochimica acta*. 2010;499(1-2): 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.002>

10. Меженина О. А., Бурмистров В. А., Бирюкова А. А. Структура и ионообменные свойства кристаллической вольфрамсурьмяной кислоты. *Неорганические материалы*. 2015;51(2): 208–208. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15010133>

11. Riviere M., Fourquet J. L., Grins J., Nygren M. The cubic pyrochlores $H_{2x}Sb_{2x}W_{2-2x}O_6 \cdot nH_2O$; structural, thermal and electrical properties. *Materials Research Bulletin*. 1988;23(7): 965–975. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90051-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90051-7)

12. Михайлова Л. И., Семёнов Н. Е., Фёдоров Н. Ф. *Вычисление параметров элементарных ячеек кубических пирохлоров*. Ленингр. технол. ин-т.; 1979. 25 с.

13. Groult D., Michel C., Raveau B. Sur de nouveaux pyrochlores $ASbWO_6$ ($A = H_3O, NH_4$) et $AgSbWO_6 \cdot H_2O$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 197;35(9): 3095–3101. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80007-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80007-7)

Информация об авторах

Тимушков Пётр Викторович, ассистент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-2226-3076>

p.timushkov@mail.ru

Бурмистров Владимир Александрович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7862-6017>

burmistrov@csu.ru

Ульянов Максим Николаевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей и теоретической физики Челябинский государственный университет (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0066-9559>

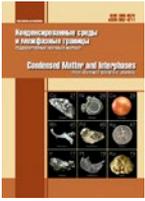
maх-39@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 28.04.2023; одобрена после рецензирования 19.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>**Электронное строение и состав тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев оксида олова по данным синхротронных XANES исследований****О. А. Чувенкова¹, Н. И. Бойков¹, С. В. Рябцев¹, Е. В. Парина¹, Р. Г. Чумаков², А. М. Лебедев², Д. Смирнов³, А. Макарова⁴, С. С. Титова¹, К. А. Фатеев¹, С. Ю. Турищев¹✉**¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация³Dresden University of Technology,
18 Zellescher Weg, Dresden 01069, Germany⁴Free University of Berlin,
22 Arnimallee, Berlin 14195, Germany**Аннотация**

Материалы системы олово-кислород и тонкопленочные структуры на их основе являются современными и актуальными для создания широкого ряда электронных приборов, например, резистивных газовых сенсоров высокой чувствительности и малого времени срабатывания при низком энергопотреблении и высокой технологичности. Важным направлением в проработке таких материалов и структур является управление свойствами при вариации технологических режимов формирования. Востребованной является информация о составе, локальном атомном и электронном строении тонких слоев системы олово-кислород при вариации подходов к их получению.

Работа посвящена исследованию электронного строения тонких слоев оксидов олова, полученных современными методами молекулярно-лучевой эпитаксии и магнетронного распыления. Проведено исследование локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости методом спектроскопии ближней тонкой структуры краев рентгеновского поглощения олова и кислорода. Данные получены с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения, позволяющего варьировать энергию квантов монохроматизированного излучения без потерь в интенсивности, что необходимо для получения рентгеноспектральных данных высокого разрешения.

Показано, что состав, локальное атомное окружение, электронный спектр и их особенности зависят от технологии формирования и условий хранения исследованных структур. Синхротронные рентгеноспектральные данные показывают наличие промежуточных оксидов системы олово-кислород в изученных материалах после продолжительного хранения в лабораторных условиях. Полученные данные указывают на возможность управляемой вариации состава, локального атомного окружения и электронного спектра тонкопленочных структур оксидов олова малой толщины. Результаты работы могут быть использованы при формировании и последующей модификации тонких и сверхтонких слоев оксидов олова методами магнетронного распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии, а также при дальнейшем их применении в качестве активных слоев устройств микроэлектроники.

Ключевые слова: олово и его оксиды, электронное строение, плотность состояний, локальное атомное окружение, состав, эпитаксиальные нанослои, магнетронные нанослои, ближняя тонкая структура краев рентгеновского поглощения, синхротронные исследования

✉ Турищев Сергей Юрьевич, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

© Чувенкова О. А., Бойков Н. И., Рябцев С. В., Парина Е. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Смирнов Д., Макарова А., Титова С. С., Фатеев К. А., Турищев С. Ю., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 23-22-00465.

Для цитирования: Чувенкова О. А., Бойков Н. И., Рябцев С. В., Парина Е. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Смирнов Д., Макарова А., Титова С. С., Фатеев К. А., Турищев С. Ю. Электронное строение и состав тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев оксида олова по данным синхротронных XANES исследований. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 153–160. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>

For citation: Chuvenkova O. A., Boikov N. I., Ryabtsev S. V., Parinova E. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Smirnov D., Makarova A., Titova S. S., Fateev K. A., Turishchev S. Yu. Electronic structure and composition of tin oxide thin epitaxial and magnetron layers according to synchrotron XANES studies. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 153–160. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>

1. Введение

Тонкие слои оксида олова SnO₂ широко применяются в различных областях техники, в том числе микроэлектроники, таких как резистивные газовые сенсоры, прозрачные электроды, катализаторы и др. [1–4]. Методы получения диоксида олова в значительной степени определяют его свойства. Кроме того, на свойства влияют размеры и морфология полученных материалов, в случае слоев это, в первую очередь, толщина, макро- и микроструктура. Так, свойства нанометровых структур ввиду значительного влияния поверхности сильно отличаются от больших по размеру, и могут применяться для создания приборов со значительно улучшенными характеристиками. К таким характеристикам, в первую очередь, следует отнести скорость срабатывания, миниатюрность, энергопотребление и иные. Создание гетероструктур на основе оксида олова и кремния также является перспективным для применения в таких областях техники, как термоэлектрика [5]. Одним из эффективных и высокоточных способов формирования гетероструктур, состоящих из сверхтонких упорядоченных слоев, является метод молекулярно-лучевой эпитаксии [6–8]. Этот метод характеризуется высокой степенью совершенства выращиваемых слоев, в том числе нанометровой толщины, их структурно-фазовых границ и возможностью управления составом, структурой и функциональными свойствами формируемых структур. Этот метод позволяет получать очень тонкие слои олова на поверхности подготовленных подложек, например, кремния. Метод магнетронного распыления позволяет получить высококачественные слои олова в широком диапазоне толщин для использования их в различных областях техники. Преимуществом метода является простота и гибкость управления режимами формирования структур [9–11]. Наиболее заметным недостатком можно считать сложность получения структурно высокоорганизованных сплошных слоев малой толщины,

сопоставимой с эпитаксиальными. Известно, что свойства объектов малой размерности во многом определяются вкладом поверхности. Не являются исключением и тонкие слои системы олово-кислород. Высокоточные экспериментальные методы, обладающие повышенной чувствительностью к составу, специфике локального атомного окружения, электронному спектру, структуре поверхностных слоев изучаемого объекта особенно востребованы. Одним из таких методов является спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения. Возможность изменения энергии квантов синхротронного излучения без изменений в его чрезвычайно высокой интенсивности является необходимым условием получения спектров XANES высокого разрешения. В ультрамягкой рентгеновской области спектра синхротронного излучения спектроскопия XANES обладает высокой чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта поверхности изучаемого материала или структуры, и поэтому особо актуальна для анализа наноструктур различного состава, в том числе на основе кремния [12–16] и олова [17–21]. В настоящей работе приводятся результаты исследований синхротронным методом XANES состава, атомного и электронного строения тонких слоев олова, сформированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и магнетронного распыления, на подложках кристаллического кремния.

2. Экспериментальная часть

Исследованные образцы «Epitaxy Sn/Si» были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si (001) с буферным слоем Si толщиной 50 нм [5]. При формировании образцов очищенные и высушенные подложки транспортировались в сверхвысоковакуумную камеру для выращивания пленок, где производилась десорбция термического оксида при температу-

ре 840 °С. Затем на буферный слой кремния толщиной 50 нм из эффузионной ячейки выращивались (осаждались) 5 монослоев атомов олова (~1.6 нм). Перед проведением синхротронных экспериментов образцы хранились в лабораторных условиях несколько недель. Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показал сплошность и равномерность сформированного слоя олова.

Серия образцов «Magnetron Sn/Si» была получена магнетронным распылением на постоянном токе оловянной мишени чистотой 99.999 % в плазме аргона на подложки Si (100). Давление аргона в рабочей камере составляло 10^{-3} Торр, ток разряда 60 мА, напряжение 360 В. Толщина плёнки определялась временем напыления при постоянных режимах работы установки и составила 30 нм. Контроль морфологии, проведенный методом растровой электронной микроскопии, показал формирование сплошного равномерно гранулированного покрытия. Размер гранулы не превышал толщины слоя. Перед проведением синхротронных экспериментов образцы хранились в лабораторных условиях несколько недель.

Исследования электронного строения образцов были проведены неразрушающим методом XANES, позволяющем получить информацию о специфике локального окружения поглощающих атомов олова и кислорода и эффектах упорядочения в структурной сетке этих атомов анализируемого поверхностного слоя [22]. Метод XANES позволяет получить прямую экспериментальную информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости изучаемого слоя поверхности [14–17, 20]. Использовалось высокоинтенсивное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона синхротронов BESSY-II, Российско-Немецкий канал (Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия) [23] и КИСИ-Курчатов, канал НАНОФЭС (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [24]. Поток фотонов составлял 10^9 – 10^{11} фотонов/с, ток накопителя 50–300 мА. Глубина анализируемого слоя поверхности [25, 26] и энергетическое разрешение для краев Sn $M_{4,5}$ - и O K составляли ~10 нм и 0.1 эВ соответственно. Детектировался полный выход электронов (TEY – total electron yield) при регистрации компенсационного тока образца. Вакуум в экспериментальных камерах составлял $\sim 10^{-10}$ Торр. Угол падения синхротронного излучения составлял 90° к плоскости поверхности.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры XANES Sn $M_{4,5}$ эталонных материалов и исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев олова. К эталонным материалам мы относим спеченный спрессованный порошок поликристаллического тетрагонального диоксида олова SnO₂(T), освеженную *in-situ* в сверхвысоком вакууме спектротметра металлическую фольгу без естественного оксида Sn foil refresh, металлическую фольгу олова Sn foil, для которых спектры XANES Sn $M_{4,5}$ были зарегистрированы экспериментально в тех же условиях, что и изучаемые образцы и известные ранее [17, 19]. Также мы приводим данные, полученные из *ab-initio* расчетов [20] спектров XANES Sn $M_{4,5}$ для таких нестабильных в лабораторных условиях соединений, как орторомбический диоксид олова SnO₂(O) и монооксид олова SnO.

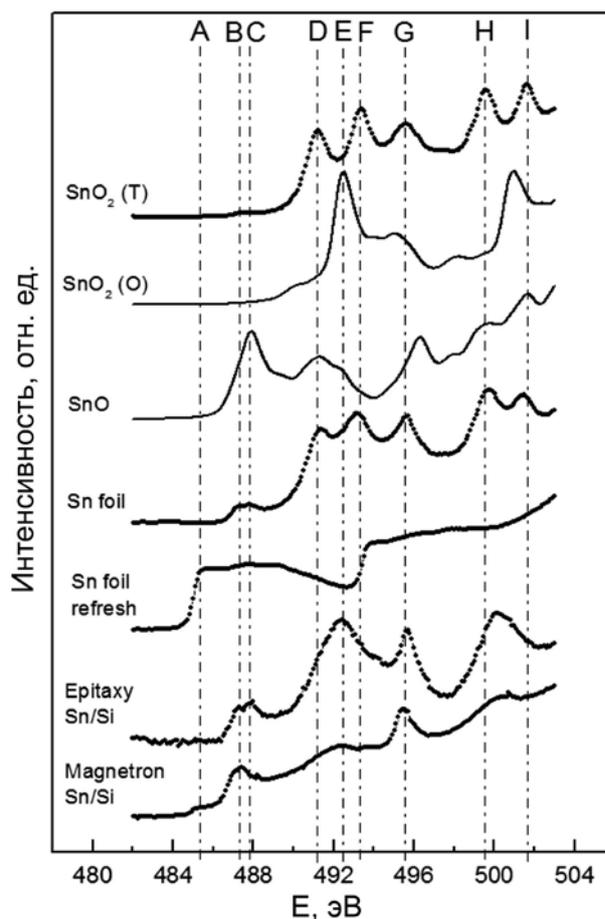


Рис. 1. XANES Sn $M_{4,5}$ эталонных (SnO₂(T), SnO₂(O), SnO, Sn foil, Sn foil refresh) и исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев олова

XANES Sn $M_{4,5}$ ($3d$) спектры поглощения представляют собой распределение p состояний в зоне проводимости, которые согласно дипольным правилам отбора отражают переходы с остовных $3d$ состояний на свободные p и f состояния в зоне проводимости. Распределение основных спектральных особенностей и их относительных интенсивностей, приведенных в единый диапазон для удобства сопоставления спектров на рис. 1, показывают, что по особенностям своей тонкой структуры спектры эталонов весьма отличимы друг от друга и от сформированных нанослоев. Подробное обсуждение тонкой структуры эталонных спектров изложено в работах [19-20]. В спектре исследуемого магнетронного покрытия образца Magnetron Sn/Si наблюдается достаточно выраженная структура краев поглощения $M5$ и $M4$, наиболее интенсивные особенности которых расположены при энергиях ~ 487.1 эВ и ~ 495.5 эВ, $B-C$ и G на рис. 1 соответственно. Тем самым наблюдается спин-дублетное расщепление этих краев ~ 8.4 эВ. Данные особенности по своему энергетическому положению соответствуют монооксиду олова SnO с тонкой структурой XANES спектра при энергиях ~ 487.9 эВ, ~ 491.3 эВ. При этом также наблюдается менее интенсивная структура при энергиях 485.1 эВ (A) и 493.5 эВ (F), с тем же самым спин-дублетным расщеплением, соответствующая металлическому олову без естественного оксида (эталонный спектр образца Sn foil refresh). Еще один «набор» высокоэнергетических особенностей при энергиях ~ 492.3 эВ и ~ 500.7 эВ соответствует орторомбическому диоксиду олова. Таким образом, в образце, полученном магнетронным распылением, в слое поверхности ~ 10 нм, доступном зондированию методом XANES при регистрации Sn $M_{4,5}$ краев поглощения, наряду с металлическим оловом сформировался монооксид и орторомбический диоксид олова. Тем самым 30 нм слой олова, полученный магнетронным распылением оловянной мишени, полностью не окисляется при нахождении на воздухе даже длительное время. Тем не менее, образующиеся в этом слое оксиды являются нестабильными при обычных условиях. Кроме того, отсутствует фаза стабильного тетрагонального диоксида олова с характерной тонкой структурой $M4$ края DFG (рис. 1) при энергиях 491.3 эВ, 493.2 эВ и 495.6 эВ и $M5$ края HI при энергиях соответственно ~ 499.5 эВ и ~ 501.6 эВ. Отметим, что при рассмотрении металлической фольги олова (рис. 1), хранившейся без каких-либо особых

условий, на ее поверхности наблюдается образование стабильного тетрагонального диоксида олова наряду с нестабильными фазами тетрагонального монооксида олова и орторомбического диоксида олова, о чем свидетельствует «размытие» провала E между особенностями D и F при энергиях 491.3 эВ и 493.2 эВ. На поверхности исследуемого 30 нм слоя олова, полученного магнетронным распылением, наблюдается только начальная стадия окисления олова, проходящая через образование промежуточных нестабильных фаз монооксида и орторомбического диоксида олова. Отсутствие стабильной фазы тетрагонального диоксида олова, несмотря на нахождение в лабораторных условиях несколько недель, говорит о, возможно, недостаточно прошедшем периоде окисления слоя олова или о необходимости дополнительных условий для его получения.

При рассмотрении XANES Sn $M_{4,5}$ края поглощения эпитаксиальной пленки олова (Epitaxy Sn/Si) видно, что она тоже имеет весьма выраженную тонкую структуру. Наиболее интенсивные особенности отмечены при энергиях 492.3 эВ (E) и 500.3 эВ, которые, в целом, расположены ближе всего к характерным особенностям тонкой структуры спектра орторомбического диоксида олова SnO₂ (O). Отметим наблюдаемые электронные состояния в области низкоэнергетических спектральных особенностей ~ 487.2 эВ и ~ 495.6 эВ, которые также соответствуют монооксиду олова. Стоит отметить, что распределение электронных состояний в области энергии $\sim 487-488$ эВ в отличие от слоев олова, полученных магнетронным распылением, имеет двойную, расщепленную структуру BC при энергии ~ 487.2 эВ и 487.8 эВ. Аналогичное раздвоение пика мы наблюдаем на поверхности металлической оловянной фольги Sn foil, что вероятно связано с результатом одновременного наличия вакансий в подрешетке кислорода и фазы монооксида олова на поверхности этого образца. Высокая интенсивность особенностей тонкой структуры XANES Sn $M_{4,5}$, соответствующих орторомбическому диоксиду олова, говорит о преобладании этой фазы по сравнению с монооксидом олова. Таким образом, в образце слоев олова, сформированных эпитаксиально, наблюдаются те же самые фазы «промежуточных» оксидов олова SnO и SnO₂(O), что и в слоях, полученных магнетронным распылением, кроме металлического олова. Последний факт связан с критически малой толщиной эпитаксиально-

го нанослоя олова, все атомы которого подвергаются взаимодействию с атомами кислорода. В том числе, в результате нахождения под слоем эпитаксиального олова буферного слоя кремния. Этот слой кристаллического Si в результате заметной электроотрицательности притягивает атомы кислорода, диффундирующие через слой олова, по крайней мере, к границе раздела олово-кремний. При этом в спектре XANES Sn $M_{4,5}$ также отсутствуют особенности тонкой структуры, соответствующие фазе стабильного тетрагонального диоксида олова. Таким образом, представляется возможным эпитаксиально получить тонкие слои промежуточных фаз оксидов олова. Для получения стабильной фазы диоксида олова SnO₂(T) следует изменить параметры формирования или применить дополнительные модифицирующие условия, например, окислительный отжиг.

На рис. 2 представлены O K спектры XANES эталонных (SnO₂(T) и Sn foil) и исследуемых образцов магнетронного (Magnetron Sn/Si) и эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) слоев олова. XANES O K (1s) спектры поглощения представляют собой переходы с основного 1s уровня кислорода на свободные p состояния в зоне проводимости. Видно, что спектры представленных эталонных образцов, как и в случае со спектрами поглощения XANES Sn $M_{4,5}$, отличаются между собой по тонкой структуре. Так, диоксид олова тетрагональной модификации имеет выраженный пик A при энергии 533.9 эВ, а также особенности B (536.5 эВ), C (538 эВ), D (540 эВ), E (541.2 эВ), F (544.2 эВ) и G (549.2 эВ). В металлической фольге олова наиболее ярко выражены основные пики A при энергии 533.85 эВ и D при энергии 540 эВ. Остальные особенности тонкой структуры сглажены. Отсутствие данных по краю кислорода в орторомбическом диоксиде олова и монооксиде олова делает интерпретацию края кислорода исследуемых образцов недостаточно полной и является предметом дальнейших исследований.

При рассмотрении края поглощения кислорода в образце слоев олова, полученных магнетронным распылением, наблюдается пик A при энергии 533.9 эВ, а также D при энергии 540 эВ. В целом структура края по своим особенностям и их энергетическому положению схожа с тонкой структурой спектра поглощения фольги олова Sn foil, где также отсутствуют выраженные особенности B, C, E и G спектра эталона диоксида олова. Отличие состоит только в распреде-

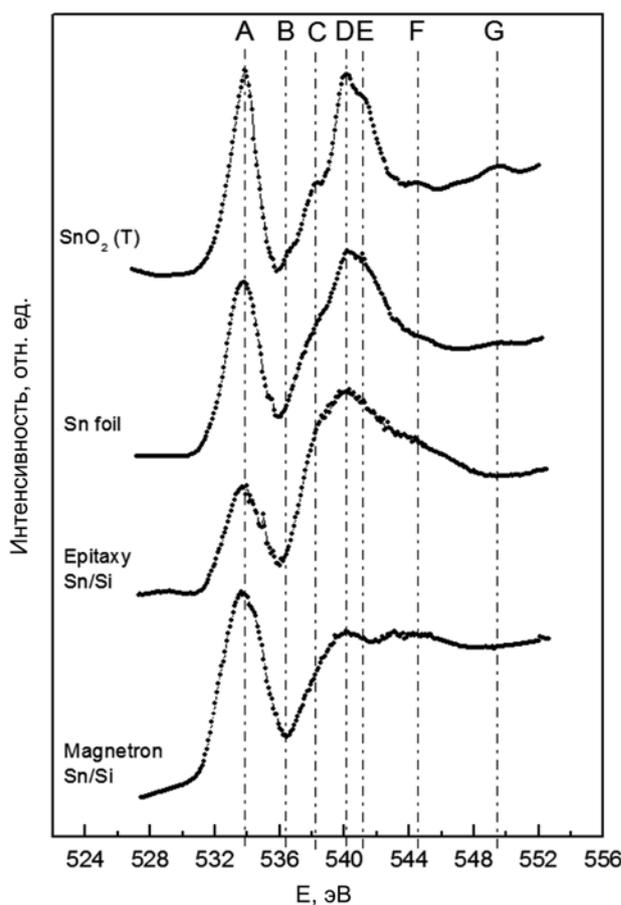


Рис. 2. XANES O K эталонных (SnO₂(T), Sn foil) и исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного слоев олова (Magnetron Sn/Si)

лении интенсивностей между двумя основными пиками структуры A и D и в наблюдении незначительного по интенсивности провала при энергии 541.6 эВ.

В образце, полученном методом эпитаксии Epitaxy Sn/Si, также наблюдается пик A при энергии 533.9 эВ и D при энергии 540 эВ. Однако интенсивность низкоэнергетического пика A ниже, чем у пика D. Здесь широкая особенность в области пика D, вероятно, свидетельствует об окислении поверхности эпитаксиального буфера кристаллического кремния, который находится под нанослоем эпитаксиального олова. Выше мы отмечали, что граница слоев олово-кремний доступна для взаимодействия с атмосферным кислородом. В то же время этот интерфейс находится в пределах глубины анализа спектров XANES O K. Более того, форма и положение особенности D хорошо коррелирует с данными по тонкой структуре краев поглощения XANES O K естественно

окисленного кремния [см., например, 14]. Таким образом, сигнал от окисленных атомов кремния границы раздела Si-Sn накладывается на сигнал от оксида олова эпитаксиального нанослоя, формируя спектр, приведенный на рис. 2.

4. Выводы

Наблюдается общее согласие данных по анализу синхротронных спектров XANES олова ($\text{Sn M}_{4,5}$) и кислорода (O K). На поверхности исследуемых образцов Epitaxy Sn/Si и Magnetron Sn/Si присутствуют оксиды, схожие с оксидами на поверхности оловянной фольги Sn foil, но отличные от диоксида олова тетрагональной модификации. Слои, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, полностью окислены с преобладанием промежуточных фаз оксидов олова. Слои олова, полученные магнетронным распылением, содержат на поверхности те же самые фазы промежуточных оксидов олова SnO и $\text{SnO}_2(\text{O})$, однако, отмечается наличие неокисленного металлического олова. То есть слои олова при окислении от поверхности проходят одни и те же стадии образования оксидов независимо от метода получения этих слоев. В то же время результат взаимодействия с атмосферным кислородом существенно зависит от толщины сформированного нанослоя как показатель количества доступного для окисления металлического олова. Отсутствие в зарегистрированных синхротронных данных явных следов (тонкой структуры спектров) стабильного тетрагонального диоксида олова свидетельствует о недостаточности условий формирования для его образования. Таким образом, для рассмотренных подходов требуются дополнительные воздействия или условия для получения нанослоев стабильного тетрагонального диоксида олова. Полученные данные показывают возможность тонкого, через режимы формирования и состав, управления локальным атомным строением и электронным спектром тонких слоев оксидов олова, формируемых молекулярно-лучевой эпитаксией или магнетронным распылением, что важно для применения в современных структурах, включая микроэлектронные.

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. Chopra K. L., Major S., Pandya D. K. Transparent conductors – A status review. *Thin Solid Films*. 1983;102: 1–46. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0)
2. Lee S. U., Choi W. S., Hong B. Synthesis and characterization of SnO_2 : Sb film by DC magnetron sputtering method for applications to transparent electrodes. *Physica Scripta*. 2007;129: 312–315. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/069>
3. Niranjana R. S., Hwang Y. K., Kim D.-K., Jung S. H., Chang J.-S., Mulla I. S. Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;92: 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.050>
4. Subramanian N. S., Santhi B., Sundareswaran S., Venkatakrisnan K. S. Studies on spray deposited SnO_2 , Pd: SnO_2 and F: SnO_2 thin films for gas sensor applications. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2006;36: 131–135. <https://doi.org/10.1080/15533170500478883>
5. Tonkikh A. A., Zakharov N. D., Eisenschmidt C., Leipner H. S., Werner P. Aperiodic SiSn/Si multilayers for thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*. 2014;392: 49–51. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.047>
6. Arthur J. R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*. 2002;500(1-3):189–217. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
7. Wang T., Prakash A., Warner E., Gladfelter W. L., Jalan B. Molecular beam epitaxy growth of SnO_2 using a tin chemical precursor. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2015;33(2): 020606-1-4. <http://doi.org/10.1116/1.4913294>
8. Rosental A., Tarre A., Gerst A., ... Uustare T. Epitaxial single and double nanolayers of SnO_2 and TiO_2 for resistive gas sensors. *IEEE Sensors Journal*. 2013;13(5): 1648–1655. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2238227>
9. Gangwar A. K., Godiwal R., Jaiswal J., ... Singh P. Magnetron configurations dependent surface properties of SnO_2 thin films deposited by sputtering process. *Vacuum*. 2020;177: 109353-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109353>
10. Nguyen T. T., Dang H. P., Luc Q. H., Le T. Studying the influence of deposition temperature and nitrogen contents on the structural, optical, and electrical properties of N-doped SnO_2 films prepared by direct current magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2019;45: 9147–9156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.255>
11. Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., ...Turishchev S. Yu. Electronic structure of

undoped and doped SnO_x nanolayers. *Thin Solid Films*. 2013;537(30): 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.051>

12. Brown F. C., Rustgi O. P. Extreme ultraviolet transmission of crystalline and amorphous silicon. *Physical Review Letters*. 1972;28: 497–500. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.497>

13. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Eliphe A. R. Electronic state characterization of SiO_x thin films prepared by evaporation. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 113714. <https://doi.org/10.1063/1.1927278>

14. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(8066): 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>

15. Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., ... Turishchev S. Yu. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air- or freeze-drying conditions. *Materials Letters*. 2022;312: 131608-1-3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131608>

16. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., ... Sivakov V. Silicon suboxides as driving force for efficient light-enhanced hydrogen generation on silicon nanowires. *Small*. 2021;19: 2007650-1-6. <https://doi.org/10.1002/sml.202007650>

17. Kucheyev S., Baumann T. F., Sterne P. A., ... Willey T. M. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures. *Physical Review B*. 2005;72(3): 035404-1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035404>

18. Sharma A., Varshney M., Shin H. J., Chae K. H., Won S. O. X-ray absorption spectroscopy investigations on electronic structure and luminescence properties of Eu:SnO₂-SnO nanocomposites. *Current Applied Physics*. 2016;16: 1342–1348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2016.08.005>

19. Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., ... Turishchev S. Yu. XANES and XPS investigations of surface defects in wire like SnO₂ crystals. *Physics of the Solid State*. 2015;57(1): 153–161. <https://doi.org/10.1134/s1063783415010072>

20. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., ... Turishchev S. Yu. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;99: 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>

21. Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A., Ryabtsev S. V., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., Turish-

chev S. Yu. Synchrotron investigations of the initial stage of tin nanolayers oxidation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2007;156–158: 340–343. <http://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.11.042>

22. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Berlin: Springer; 1996. 403 p.

23. Fedoseenko S. I., Iossifov I. E., Gorovikov S. A., ... Kaindl G. Development and present status of the Russian–German soft X-ray beamline at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001;470: 84–88. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01032-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01032-4)

24. 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: 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>

25. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1996;99: 303–312. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)

26. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*. 1988;37: 2450–2464. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>

Информация об авторах

Чувенкова Ольга Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с., совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>

chuvenkova@phys.vsu.ru

Бойков Николай Игоревич, инженер-физик, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0512-8666>

boykov-hfmm@bk.ru

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., директор института физики, вед. н. с., совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

Паринова 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

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., с. н. с., Национальный исследовательский центр «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., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4436-6077>
lebedev.alex.m@gmail.com

Смирнов Дмитрий, к. ф.-м. н., н. с., институт физики материалов, Технический университет Дрездена (Дрезден, Германия).

anna.makarova@fu-berlin.de

Макарова Анна, к. ф.-м. н., н. с., институт химии и биохимии, Свободный университет Берлина (Берлин, Германия).

anna.makarova@fu-berlin.de

Титова София Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>

titova@phys.vsu.ru

Фатеев Кирилл Александрович, лаборант-физик кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

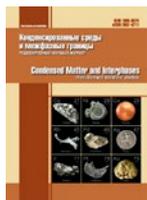
fateev@phys.vsu.ru

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 01.09.2023; одобрена после рецензирования 08.11.2023; принята к публикации 10.11.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>**Фотолуминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации****М. Г. Шатская¹, Д. А. Назаровская¹, К. А. Гончар¹, Я. В. Ломовская^{1,2}, И. И. Циняйкин¹,
О. А. Шалыгина¹, А. А. Кудрявцев^{1,2,3}, Л. А. Осминкина^{1,3}**¹ФГОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», Физический факультет, Ленинские Горы, 1, 2, Москва 119991, Российская Федерация²ФГБУН «Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук», ул. Институтская, 3, Пущино 142290, Российская Федерация³Институт биологического приборостроения Российской академии наук, ул. Институтская, 7, Пущино 142290, Российская Федерация**Аннотация**

Кремниевые нанонити (КНН) привлекают все больший интерес ввиду их уникальных структурных, оптических свойств и биосовместимости. Наиболее популярным методом сверху-вниз синтеза КНН является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ) пластин кристаллического кремния (с-Si). В качестве катализатора в МСХТ обычно используют наночастицы серебра. Однако использование здесь биоинертных наночастиц золота (Au НЧ) может существенно улучшить характеристики КНН для их биомедицинских применений.

В представленной работе массивы КНН получены методом МСХТ, где в качестве катализатора использовали Au НЧ. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что при травлении пластин с-Si с удельным сопротивлением 1–5 мОм·см, получаются массивы 50 нм в диаметре пористых нанонитей, состоящих из мелких кремниевых нанокристаллов (нк-Si) и пор. Размер нк-Si рассчитан из спектров комбинационного рассеяния КНН и составляет около 4 нм.

Показано, что вследствие квантово-размерного эффекта в таких пористых КНН возможно возбуждение эффективной фотолуминесценции (ФЛ) с максимумом в красной области спектра. Вместе с тем, КНН характеризуются низкой токсичностью по отношению к раковым клеткам MCF-7, а ФЛ свойства КНН позволяют их использовать в качестве контрастных агентов для биовизуализации.

Ключевые слова: кремниевые нанонити, фотолуминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния, контрастные агенты, биовизуализация

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10062, <https://rscf.ru/project/22-72-10062/> и при поддержке гранта Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» 23-2-2-18-1.

Благодарности: Использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М. В. Ломоносова.

Для цитирования: Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., Ломовская Я. В., Циняйкин И. И., Шалыгина О. А., Кудрявцев А. А., Осминкина Л. А. Фотолуминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>

For citation: Shatskaia M. G., Nazarovskaia D. A., Gonchar K. A., Lomovskaya Ya. V., Tsiniakina I. I., Shalygina O. A., Kudryavtsev A. A., Osminkina L. A. Photoluminescent porous silicon nanowires as contrast agents for bioimaging. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>

✉ Осминкина Любовь Андреевна, e-mail: osminkina@physics.msu.ru

© Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., Ломовская Я. В., Циняйкин И. И., Шалыгина О. А., Кудрявцев А. А., Осминкина Л. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время активно развиваются технологии по разработке и применению наноматериалов в биомедицине, и особое место среди них занимают нанонити и наночастицы кремния. Показано, что наноструктуры кремния могут быть использованы в самых различных областях: от доставки лекарств до тканевой инженерии [1]. Это возможно благодаря таким их уникальным свойствам, как биосовместимость [2, 3], биodeградируемость [4, 5] и фотолюминесценция (ФЛ) в видимой области спектра [6, 7]. ФЛ в данном материале объясняется квантово-размерными эффектами (КРЭ), которые проявляются при уменьшении размеров нанокристаллов кремния (нк-Si) < 10 нм [1, 4]. Именно благодаря ФЛ свойствам пористые наноструктуры кремния имеют большой потенциал в биовизуализации [8–10]. Кроме того, поверхность пористого кремния может быть легко функционализирована силановыми группами, антителами, полимерами и проч., в зависимости от поставленных целей [8, 11, 12].

Существует несколько основных методов получения пористых наноструктур на поверхности подложек кристаллического кремния (с-Si), и наиболее часто используемым является электрохимическое (ЭХ) травление [11, 13]. Результатом ЭХ травления с-Si являются пленки пористого кремния (ПК), представляющие собой губчатую структуру из нк-Si и пор. При этом, меняя параметры подаваемого напряжения, уровень легирования с-Si и концентрации растворов используемых электролитов можно получать макро-, мезо- и микропористые пленки с размером пор 1–5, 5–50 и 50–100 нм соответственно [14]. Метод ЭХ травления является достаточно простым и легко масштабируемым, тем не менее чаще всего используемые в биомедицинских целях пленки мезопористого кремния не обладают достаточными ФЛ свойствами для визуализации биообъектов. Причиной этому являются слишком большие размеры содержащихся в них нк-Si, далекие для условий возникновения КРЭ. Поэтому для разгортывания ФЛ пленки ПК или полученные из них наночастицы окисляют, тем самым уменьшая размер нк-Si, выдерживая образцы в воде, тетраборате натрия или подбирая условия их сушки [8, 15, 16].

Металл-стимулированное химическое травление (МСХТ) подложек с-Si является также распространенным методом получения наноструктур кремния [17]. В качестве катализатора в МСХТ обычно используют наночастицы серебра [18–

20]. Результатом МСХТ являются массивы 20–100 нм в диаметре кремниевых нанонитей (КНН) на поверхности с-Si. Показано, что пористость КНН зависит от уровня легирования с-Si: при травлении низколегированных подложек получают непористые КНН, в то время как травление высоколегированных подложек приводит к синтезу пористых КНН [18, 19, 21]. При этом пористые КНН сразу после их получения характеризуются мезопористой структурой и эффективной стабильной ФЛ, что несомненно облегчает изготовление образцов для потенциального применения в тераностике заболеваний [22]. Следует, однако, отметить фактическое отсутствие работ, где бы исследовали ФЛ КНН, синтезированных МСХТ с участием наночастиц золота (Au НЧ). Отметим также, что использование биоинертных Au НЧ может существенно улучшить характеристики КНН для их биомедицинских применений.

Целью представленной работы является получение и исследование морфологии и ФЛ свойств пористых КНН, синтезированных с использованием Au НЧ в качестве катализаторов МСХТ, для их использования в качестве контрастных агентов для биовизуализации живых клеток.

2. Методика эксперимента

Пористые КНН синтезировали методом МСХТ подложек с-Si (100) с удельным сопротивлением 1–5 МОм·см. На предварительном этапе с-Si промывали в ацетоне и изопропанол в ультразвуковой ванне (Elmasonic US bath 37 КГц) в течение 5 мин, затем промывали деионизованной водой (Millipore) и высушивали на воздухе. Для удаления оксидного слоя подложку с-Si выдерживали 2–5 мин в 5 М HF, затем снова промывали водой и высушивали. Наночастицы золота восстанавливали на поверхности с-Si из водного раствора 0.01 М AuCl₃, смешанного с 5 М HF в пропорции 1:1 в течение 15 секунд. Травление кремния происходило в растворе 5М HF с 30%-ной H₂O₂ (10:1) в течение 60 мин, процесс останавливается перемещением пластин в воду. Далее наноструктурированные пластины высушивали при комнатной температуре на воздухе. Удаление Au NPs проводили погружением наноструктурированных пластин в царскую водку на 3 минуты.

Для исследования морфологии полученных КНН использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55 FE-SEM. Для измерения спектров ФЛ или комбинационного (рамановского) рассеяния света (КР) КНН механически отделяли от подложки с-Si и помеща-

ли на металлическую пластину. Спектры КР измеряли с помощью конфокального микроскопа Confotec™ MR350 с лазерным возбуждением на 633 нм и слабой мощностью 1 мВт для защиты образцов от перегрева. Спектры ФЛ образцов измеряли при возбуждении He-Cd лазером на длине волны 325 нм (мощность 10 мВт, диаметр пятна 1 мм). Сигнал ФЛ регистрировался с помощью решеточного монохроматора (MS750, SOLAR TII), оснащенного ПЗС-матрицей.

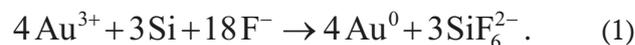
Для исследований цитотоксичности КНН использовали клетки аденокарциномы протоков молочной железы человека MCF-7. Клетки растили в течении 2 суток в культуральном флаконе площадью 25 см² в культуральной среде DMEM с добавлением 5%-ной эмбриональной сыворотки крупного рогатого скота в условиях 37 °С, 5 % CO₂. Для проведения опыта в 96-луночный планшет переносили по 0.1 мл суспензии клеток с начальной концентрацией клеток 10⁵/мл. Затем в лунки добавлялись КНН с различными концентрациями, для чего КНН механически отделяли от подложек c-Si, взвешивали получившийся порошок и помещали его в фосфатный буферный солевой раствор. Для определения количества жизнеспособных клеток после 24-часовой инкубации с КНН проводился тест Alamar Blue: в лунки добавлялся резазурин с концентрацией 0.03 мг/мл. Живые клетки способны окислять краситель до люминесцирующего резорурфина. Интенсивность люминесценции регистрировали с помощью планшетного спектрофлуориметра Infinite F200 (Tecan).

Для биовизуализации клеток с КНН использовали конфокальный люминесцентный микроскоп Leica с масляно-иммерсионным объек-

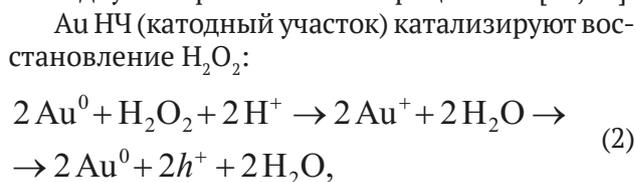
тивом 63/NA 1.40 и возбуждением ФЛ лазером 405 нм. КНН с концентрацией 0.2 мг/мл инкубировали с клетками MCF-7 в течение 9 часов до начала эксперимента. Затем клетки окрашивали, добавляя 3 мг/мл кальцеина-AM (Sigma) для окраски цитоплазмы и 5 мг/мл бисбензида H 33342 (Hoechst, Calbiochem) для окраски ядра.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена схема получения пористых КНН методом золото-стимулированного химического травления (ЗСХТ) высоколегированных пластин c-Si. На первом этапе ЗСХТ проводилось осаждение наночастиц золота (Au НЧ) из раствора 0.01 М хлорида золота (III) и 5 М HF, который в воде диссоциирует на отдельные катионы и анионы и участвует в процессе электрохимического восстановления ионов Au³⁺ до металлического состояния на подложках c-Si [23]:



На втором этапе ЗСХТ химическое травление подложки c-Si, покрытой Au НЧ, происходит в растворе 5 М HF и 30%-ной H₂O₂ в соответствии с двумя параллельными процессами [18, 24]:



инжектированные дырки окисляют Si (анодный участок) до SiO₂:



происходит вытравливание слоя SiO₂ плавиковой кислотой:

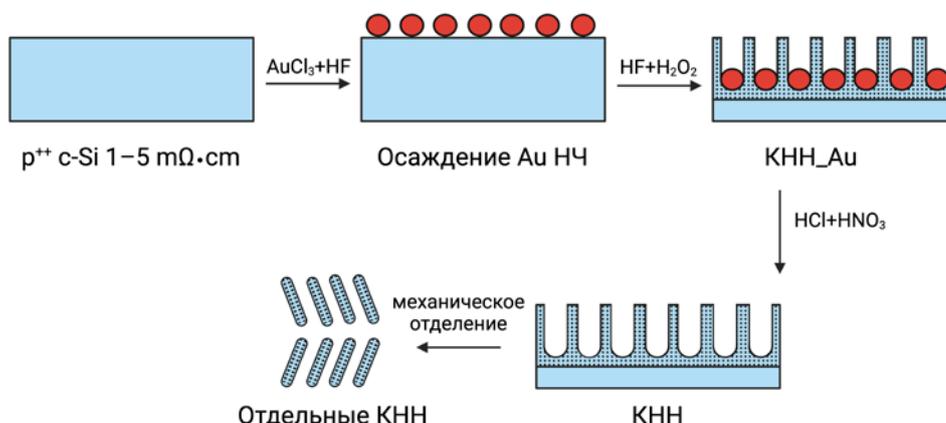
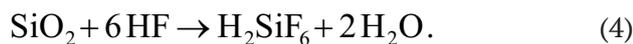


Рис. 1. Схема получения пористых КНН методом золото-стимулированного химического травления высоколегированных пластин c-Si



В результате представленных окислительно-восстановительных реакций, катализатором которых являются Au НЧ, поверхность с-Si протравливается, а оставшиеся непротравленные участки имеют нитевидную морфологию. Отдельные КНН получали их механическим отделением от подложки с-Si с помощью пинцета.

На рис. 2а представлена микрофотография СЭМ поперечного скола пористых КНН на с-Si после 60 минут ЗСХТ. КНН выглядят как квазиупорядоченные массивы с предпочтительной ориентацией вдоль кристаллографического направления [100].

Толщина слоя КНН составляет 20 мкм. Верхушки КНН слипаются при их высушивании из-за капиллярных сил. Порообразование КНН катализируется наночастицами Au в травящем растворе [18]. При этом на увеличенном изображении (рис. 2а) видно, что средний диаметр нанонитей составляет 50 нм, а сами КНН состоят из мелких нанокристаллов и пор. Микрофотография отдельных пористых КНН после их механического отделения от подложки с-Si представлены на рис. 2б. В процессе отделения нанонити могут ломаться, средняя длина отдельных КНН составляет 8 мкм.

На рис. 3 представлен спектр КР полученных отдельных пористых КНН. Здесь наблюдается характерная для нанокристаллического кремния линия рассеяния с положением максимума, сдвинутого на величину $\Delta\omega$ относительно 520.5 см^{-1} , соответствующей продольным колебаниям оп-

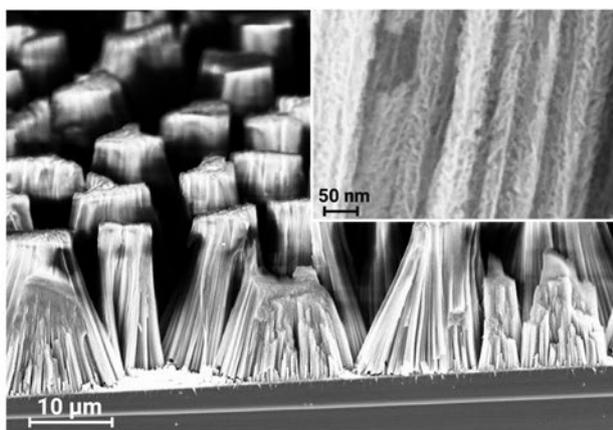
тических фононов в с-Si (показано штрихованной линией). Такой низкочастотный сдвиг КР происходит из-за квантового ограничения фононов, возникающего в содержащихся в пористых КНН нк-Si малых размеров, диаметр (d_{RS}) которых можно рассчитать по формуле [25, 4]:

$$d_{RS} = 0.543 \left(\frac{52.3}{\Delta\omega} \right)^{0.63}. \quad (5)$$

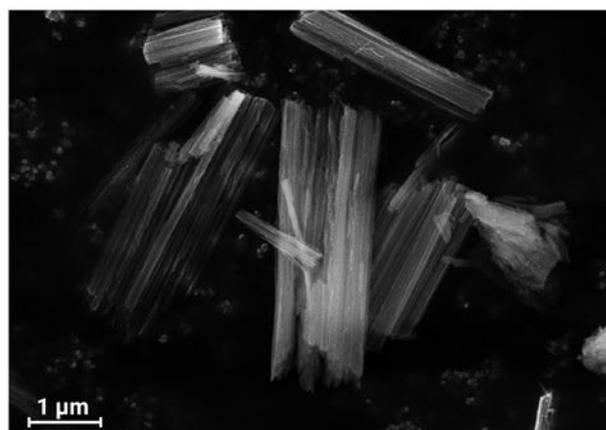
Вычисленные по формуле (5) размеры нк-Si составляют 4.5 нм.

С использованием пакета MagicPlot получена деконволюция спектра КР Лоренцианом и Гауссианом, отвечающим соответственно за кристаллическую и аморфную фазу в нк-Si. Рассчитанный таким образом процент кристаллического кремния в образцах пористых КНН составляет 46.7 %, аморфного 53.3 %.

На рис. 4 показан спектр ФЛ пористых КНН, который представляет собой широкую полосу с максимумом на 755 нм. Такая эффективная ФЛ пористых КНН возможна за счет КРЭ, возникающих в содержащихся в них нк-Si при фотовозбуждении. КРЭ заключается во вторичном квантовании энергии носителей заряда как электронов, так и дырок в квантовой точке – нк-Si, что приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны [13]. Эта энергия соответствует энергии излучаемых фотонов фотолюминесцирующими нк-Si таким образом, что положение максимума спектра ФЛ, E_{PL} , связано со средним размером нк-Si (d_{PL}), в соответствии с эмпирической формулой (6):



а



б

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ пористых КНН, вид сбоку под углом 38° (а); и отдельных пористых КНН после их отделения от подложки с-Si (б). На вставке к (а) представлен увеличенный фрагмент КНН, демонстрирующий их пористую структуру

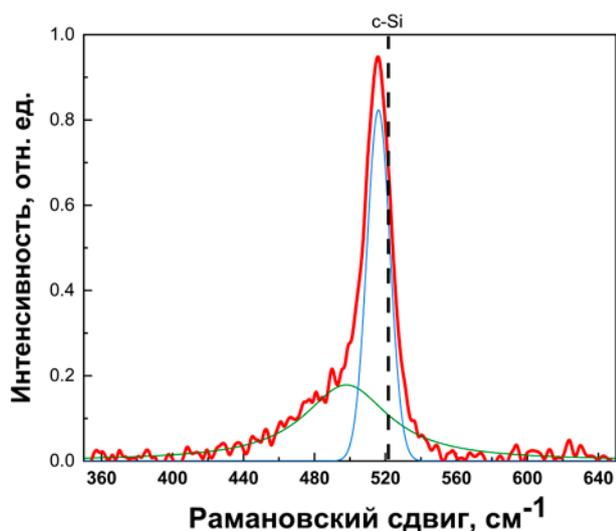


Рис. 3. Спектр КР пористых КНН. Тонкими линиями представлена деконволюция спектра. Штрихованной вертикальной линией показано положение максимума КР c-Si на 520.5 см⁻¹

$$E_{PL} = E_0 + \frac{3.73}{d_{PL}^{1.39}}, \quad (6)$$

где E_0 — ширина запрещенной зоны в c-Si. Отсюда можно получить выражение для вычисления d_{PL} :

$$d_{PL} = \left(\frac{3.73}{\Delta E_g} \right)^{0.72}, \quad (7)$$

где $\Delta E_g = E_{PL} - E_0$. Вычисленные по формуле (7) средние размеры нк-Si составляют 4 нм, что хорошо согласуется с данными КР.

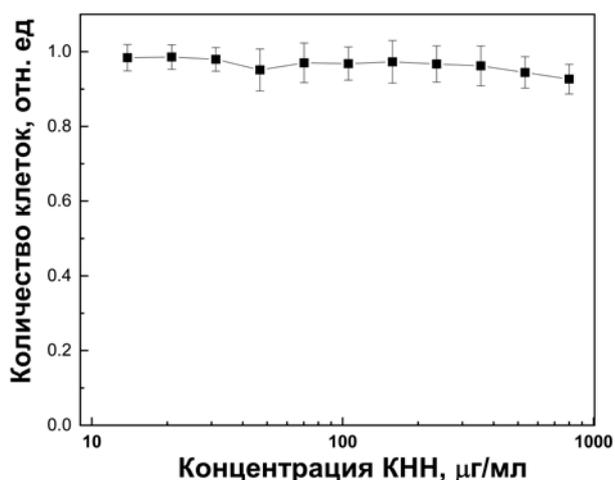


Рис. 5. Цитотоксичность КНН при их инкубации 24 часа с клетками MCF-7. Все точки сняты по отношению к контрольной группе, в которую КНН не добавляли

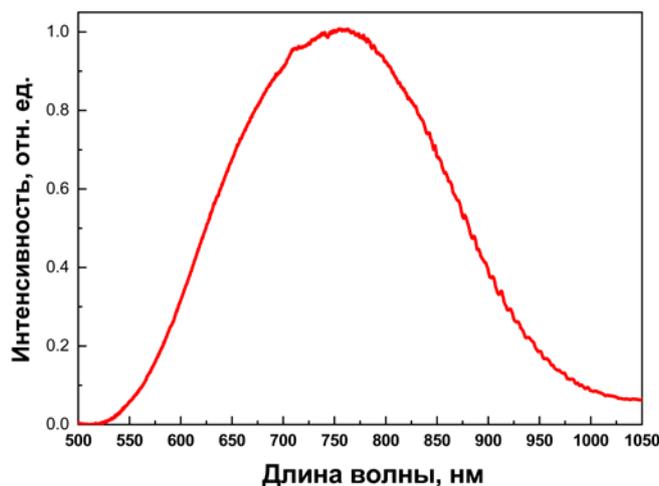


Рис. 4. Спектр ФЛ пористых КНН

На рис. 5 представлены результаты измерения цитотоксичности КНН при их инкубации 24 часа с клетками MCF-7. Все точки сняты по отношению к контрольной группе, в которую КНН не добавляли. Видно, что во всем диапазоне исследуемых концентраций КНН характеризуются отсутствием токсичности, что, несомненно, является хорошим результатом для их будущих применений в биомедицине.

На рис. 6 представлены люминесцентные изображения живых клеток MCF-7 после 9 ч инкубации с пористыми КНН. Люминесценции клеточ-

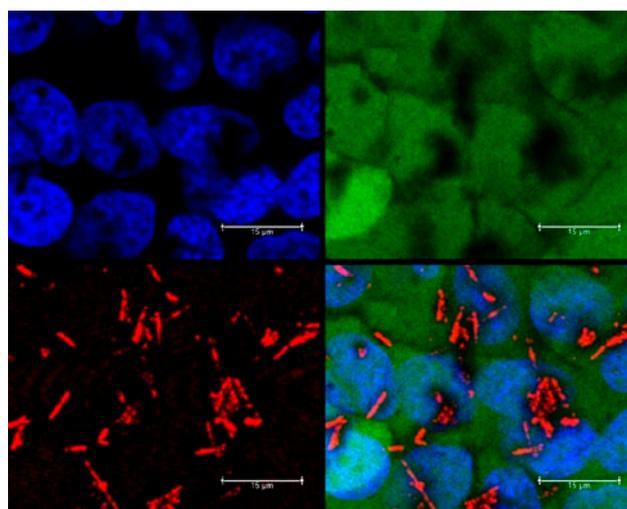


Рис. 6. Люминесцентные изображения живых клеток MCF-7 после 9 ч инкубации с пористыми КНН. Зеленый, синий и красный цвета соответствуют люминесценции клеточной мембраны, клеточного ядра и ФЛ КНН. В правом нижнем углу представлено объединенное изображение клеток с КНН. Размер шкалы 15 мкм

ной мембраны, клеточного ядра и ФЛ КНН отображаются зеленым, синим и красным цветами соответственно. В правом нижнем углу представлено объединенное изображение клеток с КНН. На представленной микрофотографии КНН видны как ФЛ красным нитевидные структуры, которые расположены на мембране и внутри клеток. Таким образом, показано, что низкотоксичные ФЛ КНН можно использовать в качестве контрастных агентов для биовизуализации клеток.

4. Заключение

В работе получены массивы КНН методом ЗСХТ, где в качестве катализатора использовали Au НЧ. Морфология образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что при ЗСХТ травлении пластин с-Si с удельным сопротивлением 1–5 мОм·см получают массивы 50 нм в диаметре пористых нанонитей, состоящих из нк-Si и пор. Размер нк-Si рассчитан из спектров КР КНН и составляет около 4.5 нм. Показано, что вследствие квантово-размерного эффекта в таких пористых КНН возможно возбуждение эффективной ФЛ с максимумом в красной области спектра. При этом размер нк-Si рассчитан из спектров ФЛ КНН и составляет около 4 нм, что находится в хорошем соответствии с данными КР. КНН характеризуются отсутствием токсичности по отношению к раковым клеткам MCF-7 вплоть до концентраций 800 мкг/мл после 24 часов инкубации, а ФЛ свойства КНН позволяют их использовать в качестве контрастных агентов для биовизуализации. Представленные данные открывают новые возможности использования ФЛ КНН для терапии заболеваний.

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. Canham L. (Ed.). *Handbook of porous silicon*. Berlin, Germany: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>
2. Canham L. T. Nanoscale semiconducting silicon as a nutritional food additive. *Nanotechnology*. 2007;18: 185704. <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/18/185704>
3. Low S. P., Voelcker N. H., Canham L. T., Williams K. A. The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye. *Biomaterials*. 2009;30: 2873–2880. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.02.008>
4. Гонгальский М. Б., Цурикова У. А., Гончар К. А., Гвинджилия Г. З., Осминкина Л. А. Квантово-размерный эффект в кремниевых нанокристаллах при их растворении в модельных биологических жидкостях. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(1): 43–48. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.01.50386.9517>
5. Maximchik P. V., Tamarov K., Sheval E. V., ... Osminkina L. A. Biodegradable porous silicon nanocontainers as an effective drug carrier for regulation of the tumor cell death pathways. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019;5(11): 6063–6071. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.9b01292>
6. Delerue C., Allan G., Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*. 1993;48: 11024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11024>
7. Ledoux G., Guillois O., Porterat D., ... Pillard V. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Physical Review B*. 2000;62: 15942. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15942>
8. Park J. H., Gu L., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N., Sailor M. J. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*. 2009;8: 331–336. <https://doi.org/10.1038/nmat2398>
9. Tolstik E., Gongalsky M. B., Dierks J., ... Lorenz K. Raman and fluorescence microspectroscopy applied for the monitoring of sunitinib-loaded porous silicon nanocontainers in cardiac cells. *Frontiers in Pharmacology*. 2022;13: 962763. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.962763>
10. Gu L., Hall D. J., Qin Z., ... Sailor M. J. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles. *Nature Communications*. 2003;4: 2326. <https://doi.org/10.1038/ncomms3326>
11. Salonen J., Lehto V. P. Fabrication and chemical surface modification of mesoporous silicon for biomedical applications. *Chemical Engineering Journal*. 2008;137: 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.001>
12. Gongalsky M. B., Kharin A. Y., Osminkina L. A., ... Chung B. H. Enhanced photoluminescence of porous silicon nanoparticles coated by bioresorbable polymers. *Nanoscale Research Letters*. 2012;7: 1–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-446>
13. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*. 1990;57: 1046–1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>
14. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineer-*

ing: *B.* 2000;69: 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X)

15. Gongalsky M. B., Kargina J. V., Cruz J. F., ... Sailor M. J. Formation of Si/SiO₂ Luminescent quantum dots from mesoporous silicon by sodium tetraborate/citric acid oxidation treatment. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7: 165. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00165>

16. Титова С. С., Осминкина Л. А., Чувенкова О. А., ... Турищев С. Ю. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогридных структур клеток ЗТЗ НИИ с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

17. Peng K. Q., Hu J. J., Yan Y. J., ... Zhu J. Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Advanced Functional Materials*. 2006;16(3): 387–394. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500392>

18. Chiappini C., Liu X., Fakhoury J. R., Ferrari M. Biodegradable porous silicon barcode nanowires with defined geometry. *Advanced Functional Materials*. 2010;20(14): 2231–2239. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000360>

19. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., ... Домашевская Э. П. Электронное строение массивов нитевидного кремния, сформированного методом MAWCE. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 130–141. Режим доступа: <http://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/117>

20. Gonchar K. A., Zubairova A. A., Schleusener A., Osminkina L. A., Sivakov V. Optical properties of silicon nanowires fabricated by environment-friendly chemistry. *Nanoscale Research Letters*. 2016;11: 1–5. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1568-5>

21. Tolstik E., Osminkina L. A., Akimov D., ... Popp J. Linear and non-linear optical imaging of cancer cells with silicon nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2016;17(9): 1536. <https://doi.org/10.3390/ijms17091536>

22. Osminkina L. A., Sivakov V. A., Mysov G. A., ... Timoshenko V. Yu. Nanoparticles prepared from porous silicon nanowires for bio-imaging and sonodynamic therapy. *Nanoscale Research Letters*. 2014; 9: 463. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-463>

23. Osminkina L. A., Žukovskaja O., Agafilushkina S. N., ... Sivakov V. Gold nanoflowers grown in a porous Si/SiO₂ matrix: The fabrication process and plasmonic properties. *Applied Surface Science*. 2020;507: 144989. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144989>

24. Akan R., Parfeniukas K., Vogt C., Toprak M. S., Vogt, U. Reaction control of metal-assisted chemical etching for silicon-based zone plate nanostructures. *RSC Advances*. 2018;8(23): 12628–12634. <https://doi.org/10.1039/C8RA01627E>

25. Zi J., Zhang K., Xie X. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals. *Physical Review B*. 1997;55(15): 9263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9263>

Информация об авторах

Шатская Мария Григорьевна, студент, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

shatskaia.mg19@physics.msu.ru

Назаровская Дарья Андреевна, аспирант, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8151-9602>

nazarovskaia.da22@physics.msu.ru

Гончар Кирилл Александрович, к. ф.-м. н., н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2301-2886>

k.a.gonchar@gmail.com

Ломовская Яна Владимировна, аспирант, институт теоретической и экспериментальной биофизики (Пушино, Российская Федерация).

yannalomovskaya@gmail.com

Циняйкин Илья Иванович, аспирант, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5820-8774>

tcinyaykin@physics.msu.ru

Шалыгина Ольга Александровна, к. ф.-м. н., доцент, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0067-318X>

shalygina@physics.msu.ru

Кудрявцев Андрей Александрович, к. ф.-м. н., в. н. с., институт теоретической и экспериментальной биофизики, институт Биологического приборостроения РАН (Пушино, Российская Федерация).

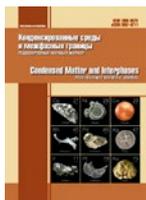
centavr42@mail.ru

Осминкина Любовь Андреевна, к. ф.-м. н., в. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация), институт Биологического приборостроения РАН (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>

osminkina@physics.msu.ru

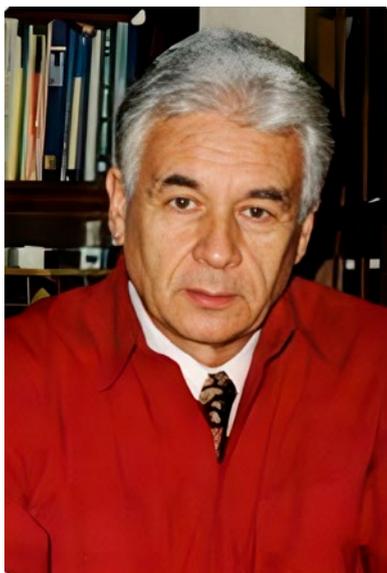
Поступила в редакцию 19.04.2023; одобрена после рецензирования 28.04.2023; принята к публикации 10.05.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Памяти профессора В. А. Шапошника



В этом номере журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» опубликована статья Владимира Алексеевича Шапошника, профессора кафедры аналитической химии ВГУ, замечательного ученого и преподавателя, который ушел из жизни 23 ноября 2023 года. В это не хочется верить! Владимир Алексеевич любил жизнь, науку, любил свою работу, с искренним уважением относился к коллегам и студентам. Он был необыкновенным человеком, глубоким, интеллигентным, вдумчивым, ищущим и обретающим.

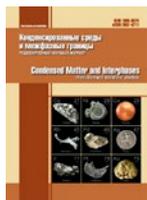
В. А. Шапошник опубликовал яркие научные работы (монографии, обзоры, статьи) не только в области электромембранных процессов, кото-

рым посвятил свою жизнь ученого, но и в других областях химии и химической технологии; широко цитируются во всем мире его статьи по истории науки, истории выдающихся научных открытий. Владимир Алексеевич серьезно и увлеченно занимался вопросами философии и методологии науки, читал лекции аспирантам и студентам по философии химии, методологии научного познания наряду с химическими курсами. Под его руководством защищались докторские и кандидатские диссертации, связанные с развитием различных аспектов метода электролиза, его ученики работают не только на химическом факультете ВГУ, но и в других вузах нашего города, в разных городах и странах мира. Сам В. А. Шапошник не раз читал приглашенные курсы лекций в зарубежных и российских университетах, делал блестящие доклады на международных и российских конференциях.

Владимира Алексеевича глубоко уважали коллеги и студенты, многогранность его личности, уникальная способность к творческой деятельности, широта кругозора всегда поражали. У него был необыкновенный дар общения с людьми, талант оратора. В. А. Шапошник до последних дней был борцом, не взирая на возраст и любые трудности. Свою увлеченность наукой он передал младшим поколениям в семье и целой плеяде благодарных учеников.

Память о Владимире Алексеевиче будет жить в сердцах многих поколений студентов и сотрудников химического факультета, в сердцах всех, кто его знал.





Правила для авторов – редакция 2024 года

Статьи представляются в текстовом редакторе **Microsoft Word 2003** версии.

Шрифт набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Научная статья / Обзорная статья / Краткие сообщения (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта (заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

Н. Н. Афонин^{*1}, В. А. Логачева²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»,

ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,

Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

Цель статьи: актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

Экспериментальная часть: даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

Выводы: излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

Ключевые слова: должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования. Рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения.

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

(в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью)

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

*Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2024

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt

(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)

N. N. Afonin^{1✉}, V. A. Logacheva²

¹Voronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation
(адрес берется с английского сайта организации)

²Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

(переводится на английский язык текст аннотации)

Purpose:

Experimental:

Conclusions:

Keywords: Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides

Funding: This work was funded by RFBR according to the research project No. 18–29–24128.

Acknowledgments: The DTATGA, XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/000>

✉ Nikolay N. Afonin, nafonin@vspu.ac.ru

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2024

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ОСНОВНОЙ ТЕКСТ СТАТЬИ

(статьи журнала структурированы по схеме IMRAD)

В 2024 году все статьи будут переводиться на английский язык, требования к русскоязычной версии статьи, отдаваемой в перевод:

1. Автор должен снабжать статью глоссарием, охватывающим все научные термины для нее.
2. Избегать длинных предложений (4 и более строк).
3. Избегать сложносочиненных предложений.
4. Избегать последовательные обороты в родительном падеже (не более 3х в одном предложении).
5. Избегать большое количество причастных и деепричастных оборотов (в одном предложении их не должно быть более 2х).
6. Автор должен сообщить свой e-mail и сотовый телефон, чтобы переводчик смог связаться с ним для консультации по непонятным частям текста.

1. Введение

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источни-

ков, из которых не менее 30 % являются научными статьями из ядра РИНЦ, не более 20 % являются собственными работами, не менее 50 % источников, в том числе зарубежные, опубликованы в последние пять лет. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Пример оформления:

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно только на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Следует указать фамилии авторов (необходимо в описание вносить всех авторов, не сокращая их до трех, четырех и т. п.), название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

2. Экспериментальная часть

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

3. Результаты и обсуждение

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и **отдельно** английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или Math Type** по левому краю. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

Пример оформления:

2.1. Рентгенодифракционные исследования

Пример оформления подрисуночных подписей в тексте: рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подрисуночных подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском** языках представляются отдельными файлами в формате *.tif, *.jpg, *.cdr, *.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

4. Выводы или Заключение

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные резуль-

таты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

Заявленный вклад авторов

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

Пример 1:

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Пример 2:

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

(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)

Примеры оформления:

Статьи в научных журналах

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Перов Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нано-порошков феррита лантана, допированного кадмием. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>

Книги и монографии

4. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

5. Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>

6. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике* / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

Материалы конференции

7. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

Интернет ресурс

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

References

Примеры оформления:

Journal article

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Alekhina Y. A., Nguyen A. T., Mittova V. O., Pham V. Synthesis, composition and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopowders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/S0020168521040075>

Book: print

4. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley; 1986. 479 p.

5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

6. *Nanostructured oxide materials in modern micro-, nano- and optoelectronics*. V. A. Moshnikov, O. A. Aleksandrova (eds.). Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU “LETI” Publ., 2017. 266 p. (in Russ.)

Conference proceeding: individual paper

7. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Если нет переведенной версии, дается английский перевод названия статьи (книги) без транслитерации. Чаще всего перевод названия статьи можно найти на странице журнала в сети Интернет, или на странице журнала в РИНЦ на сайте <http://elibrary.ru/>. Если такое название не удастся найти, то Вы можете перевести ее название на английский язык самостоятельно, после такого перевода необходимо поставить звездочку* и в конце списка оставить примечание:

*Перевод названий источников выполнен автором статьи / Translated by author of the article.

Звездочка ставится после каждого названия, переведенного лично автором статьи. Если перевод названия был найден в верифицированных источниках, звездочку ставить не надо. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки **перед** DOI (In Russ., abstract in Eng.).

Информация об авторах

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>) и электронная почта указываются на следующей строке.

Пример оформления:

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

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.ac.ru

Nikolay N. Afonin, Dr. Sci. (Chem.), Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.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

Vera A. Logachova, Cand. Sci. (Chem.), Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>

kcmf@main.vsu.ru

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Valery V. Voronov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию __. __.2024; одобрена после рецензирования __. __.2024; принята к публикации __. __.2024; опубликована онлайн __. __.2024.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

Пример оформления:

Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature $T_{\text{ок}}$: 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Таблица 1. Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Table 1. The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

Пример оформления рисунков:

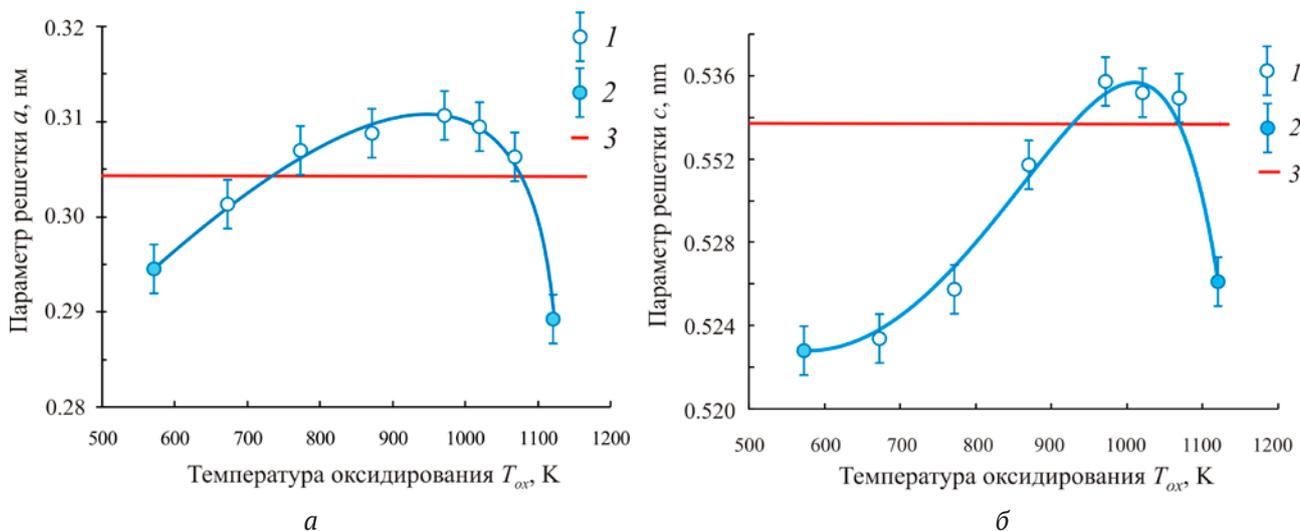


Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления T_{ox} : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

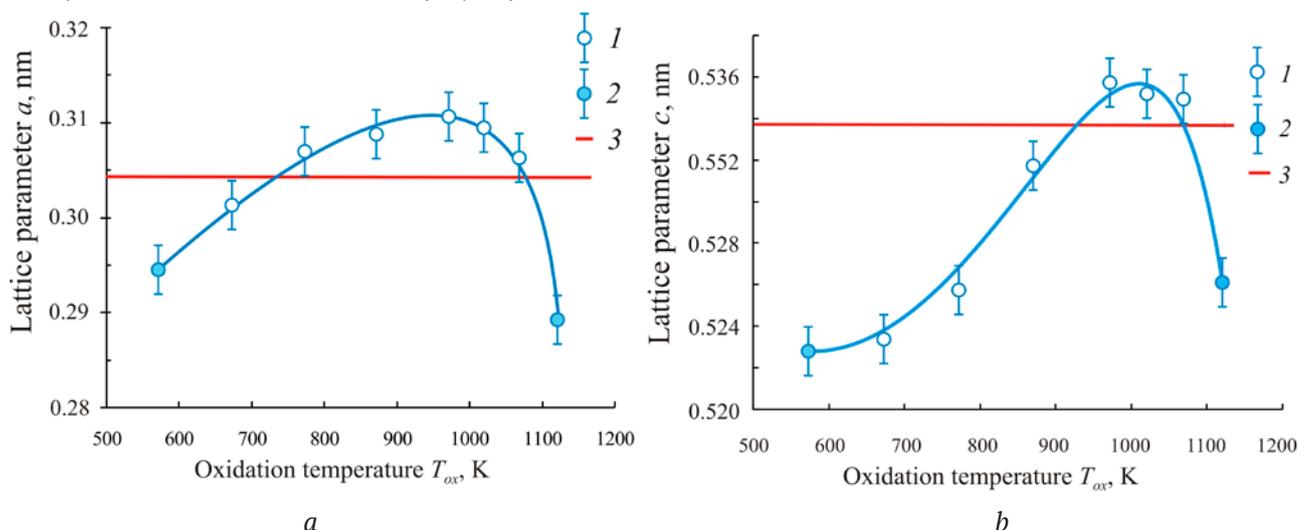


Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature T_{ox} : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Пример оформления таблиц:

Таблица 1. Значения ионных радиусов палладия Pd²⁺ и кислорода O²⁻ [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов R_{ion} , нм
Pd ²⁺	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O ²⁻	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

Table 1. Values of palladium Pd²⁺ and oxygen O²⁻ ionic radii [30 – 32]

Ion	Coordination number CN	Coordination polyhedron	Values of ionic radii R_{ion} , nm
Pd ²⁺	4	Square (rectangular)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O ²⁻	4	Tetragonal tetrahedron	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

ГЛОССАРИЙ НАУЧНЫХ ТЕРМИНОВ

(формируется отдельным файлом)

Пример глоссария:

Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Parameters of oxide films anodically formed on Ag-Zn Alloys with different concentrations of vacancy defects in the surface layer

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Автор для переписки - Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru, phone: +7(903) 857-32-08.

Анодное окисление	Anodic oxidation
Вольтамперометрия	Voltammetry
Диффузионно-лимитируемый	Diffusion-limited
Изопропиловый спирт	Isopropyl alcohol
Коррозионный потенциал	Open-circuit potential
Коттрелевские координаты	Cottrel coordinates
Кулонометрия	Coulometry
Обесцинкование	Dezincification
Оксидообразование	Oxide formation
Перенапряжение	Overpotential
Поляризация	Polarization
Потенциал свободной коррозии	Open-circuit potential
Потенциодинамический	Potentiodynamic
Потенциостат	Potentiostat
Реактивы классификации «х.ч.»	Chemically pure reagents
Рентгеновская дифрактометрия	X-ray diffractometry
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy
Структурно-разупорядоченный	Structure-disordered
Токовый транзист	Current transient
Эпоксидная смола	Epoxy resin

СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

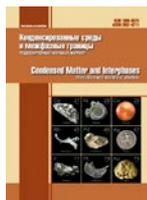
1. Сопроводительное письмо, служащее официальным направлением от учреждения. Должно содержать следующую информацию: статья соответствует научной специальности ВАК (из перечисленных на сайте журнала), рукопись не находится на рассмотрении в другом издании; не была ранее опубликована; все авторы ее читали и одобрили; авторы несут ответственность за достоверность представленных в рукописи материалов (PDF файл).

2. Заключение о возможности открытого опубликования (PDF файл).

3. Экспертное заключение комиссии внутреннего экспертного контроля (PDF файл).

4. Лицензионный договор <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>, подписанный всеми авторами, пересылается почтой на адрес редакции: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет, к. 351, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

5. Рукопись.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11805>

Modern scientific and practical approaches to the production of substrates from semiconductor compounds A^3B^5 . Review
E. N. Abramova¹, R. Yu. Kozlov¹, Yu. V. Syrov¹, A. I. Khokholov¹, Yu. N. Parkhomenko²

¹AO «Giredmet» PAO «Rosatom»,

2-1 Electrodnyaya st., Moscow 111524, Russian Federation

²National University of Science and Technology MISIS

4-1 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russian Federation

Abstract

Modern electronic and optical engineering uses A^3B^5 single-crystal semiconductor materials (GaAs, GaSb, InAs, InSb, and InP) as substrates for epitaxial growth. These materials are obtained in the form of massive single-crystal ingots. Therefore, technologies for processing of these A^3B^5 wafers are developed to produce the substrates for epitaxial growth. The miniaturization of modern systems and devices demands the high quality of the substrates surface. One of the main criteria is a low surface roughness (R_a) (of about 0.5 nm). To meet this requirement, it is necessary to elaborate the existing methods of surface treatment.

The review analyses the current approaches to the treatment of the surface of semiconductor wafers of A^3B^5 single-crystal materials. It considers the specifics of wafers machining followed by their polishing. The article also presents an analysis of the polishing methods. It reveals that at the moment the chemical-mechanical polishing of A^3B^5 wafers is the most commonly used method. The review presents the main parameters of this process and systematizes the existing theoretical approaches. The analysis determined the key tendencies in the development of chemical-mechanical polishing of semiconductor A^3B^5 wafers aimed at increasing the quality of wafers. The article also analyses the latest studies regarding the methods of chemical polishing as an alternative to chemical-mechanical polishing. The next section focuses on surface passivation methods used upon obtaining wafers with a low roughness. Passivation is performed to reduce the reactivity of the surface and stabilize surface states of wafers.

A classification of passivation methods is suggested based on the obtained chemical composition of the surface, when the passivation layers are created using oxidation, sulfidizing, or nitriding. Another classification is based on the method of creating passivating coatings and includes wet chemical methods and physico-chemical methods.

Keywords: Semiconductor plates, A^3B^5 materials, Machining, Polishing, Chemical mechanical polishing, Surface passivation

For citation: Abramov E. N., Kozlov R. U., Syrov U. V., Khokholov A. I., Parkhomenko Yu. N. Modern scientific and practical approaches to the production of substrates from semiconductor compounds A^3B^5 . Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 3–24. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11805>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

Features of the corrosion of coatings based on zinc alloys: oxidation products and the selective dissolution of zinc.

Review

A. I. Biryukov¹, O. A. Kozaderov², T. V. Batmanova¹

¹Chelyabinsk State University,

129 ul. Br. Kashirinykh, Chelyabinsk 454001, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The literature review analyses and systematizes the results of corrosion studies of widely used anti-corrosion zinc coatings based on various binary systems Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co. The patterns of corrosion, the role of selective dissolution and corrosion products in increasing the corrosion resistance of coatings in neutral chloride-containing environments have been studied. The analysis shows that the corrosion rate depends on the chemical and phase composition of zinc coatings, which is due to differences in the corrosion behavior of the phase components of the alloys. Selective dissolution has an ambiguous effect on the corrosion resistance of coatings. On the one hand, the process of selective dissolution of zinc can be accompanied by the formation of corrosion cracks, which reduces the corrosion resistance of the coating. On the other hand, a rough surface enriched with an electropositive alloying component is formed. As a result, roughness stimulates the deposition of a denser and more compact layer of corrosion products, which reduces the access of oxygen and other electrolyte components to the coating's surface. Under certain conditions, a film of corrosion products can provide additional resistance to the corrosion process due to low electrical conductivity. With the uniform dissolution of coatings, both the co-precipitation of complex compounds of zinc and alloying metals and the doping of the product layer with oxides or hydroxides of alloying metals occur. This also results in increased compactness and reduced electrical conductivity, which increases the corrosion resistance of the coatings. The purpose of the article: an overview of the results of studies of corrosion of zinc coatings, physical and chemical features of the formation and composition of the layer of corrosion products, the influence of corrosion products and selective dissolution on the corrosion resistance of coatings.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

A review of the results of studies relating to the corrosion of zinc coatings was carried out, taking into account the formation of a protective layer of corrosion products and the selective dissolution of zinc. The corrosion of zinc coatings is influenced by the structure and phase composition of the coatings, the selective dissolution of zinc, as well as the nature of the layer of corrosion products. The corrosion resistance of zinc coatings increases if a compact layer of corrosion products with low electrical conductivity is formed. The selective dissolution of zinc can have a positive effect on its protective ability due to the formation of a rough surface, which promotes the deposition of a denser layer of corrosion products. In the case of the uniform dissolution of zinc alloy coatings, alloying metals are able to integrate into the structure of zinc corrosion products, which makes the layer more compact and leads to a decrease in its electrical conductivity, significantly increasing the corrosion resistance of the coatings.

Keywords: Zinc coatings, Corrosion, Selective dissolution, Simoncolleite, Hydrozincite

Funding: The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Contract with the universities regarding scientific research in 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

For citation: Biryukov A. I., Kozaderov O. A., Batmanova T. V. Features of corrosion of coatings based on zinc alloys: oxidation products and selective dissolution of zinc. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 25–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

Prospects of membrane catalysis in hydrogen energetics. Mini review

V. A. Shaposhnik

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Hydrogen energetics is undoubtedly highly relevant today as it not only allows solving the issue of energy production from a renewable water source but can also prevent the formation of greenhouse gases. They say that any new idea is a well forgotten old one. The paper is dedicated to an excellent but still unimplemented work of Sainte-Claire Deville who managed to obtain hydrogen from water vapor using membrane technology. He used a clay pipe as a membrane which selectively permeated hydrogen. This process occurred with heating up to 950 °C. Sainte-Claire Deville managed to obtain only a mixture of hydrogen and oxygen in a ratio of 4:1 and then to clean the product from oxygen using chemical reactions.

Modern membrane catalysts based on palladium or its alloys are selectively permeable only for hydrogen. This means that the membrane catalysis method with palladium membranes could allow to realize of thermal water disassociation more effectively and solve the issues of hydrogen energetics using only renewable raw materials.

The history of hydrogen discovery and methods of its production was also studied in this review. Different methods of energy production were analyzed, including mineral resources, wind turbines, solar panels, hydroenergetics, electrolysis, and nuclear power, and a forecast was presented based on them. The review should be considered as an invitation to further discussions regarding this highly relevant and important topic.

Keywords: Energy, Hydrogen, Ecology, Economy, Sustainable development, Membranes, Palladium, Catalysis, Water vapor

For citation: Shaposhnik V. A. Prospects of membrane catalysis in hydrogen energetics. Mini-review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 37–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

Для цитирования: Шапошник В. А. Перспективы мембранного катализа в водородной энергетике. Мини-обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 37–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

Synthesis and luminescent properties of PbS/SiO₂ core-shell quantum dots

I. G. Grevtseva[✉], M. S. Smirnov, K. S. Chirkov, A. N. Latyshev, O. V. Ovchinnikov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The research focuses on the development of techniques for creating core-shell structures, based on colloidal PbS quantum dots (PbS QDs) and establishing the influence of the dielectric SiO₂ shell on the luminescent properties of PbS QDs. The objects of the study were PbS QDs with an average size of 3.0±0.5 nm, passivated with thioglycolic acid (TGA) and PbS/SiO₂ QDs, based on them with an average size of 6.0±0.5 nm. When we passivated the PbS QD interfaces with thioglycolic acid molecules, there were two luminescence peaks at 1100 and at 1260 nm. It was found that increasing the temperature of the colloidal mixture to 60 °C provides an increase in the intensity of the long-wave peak. An analysis of the luminescence excitation spectra of both bands and the Stokes shift showed that the band at 1100 nm is associated with the radiative annihilation of an exciton, while the band at 1260 nm is due to recombination at trap levels. The formation of PbS/SiO₂ QDs suppresses trap state luminescence, indicating the localization of luminescence centers predominantly at QD interfaces. The exciton luminescence at 1100 nm becomes more intensive.

Keywords: Lead sulfide quantum dots, Core-shell structures, SiO₂ shell, Luminescence spectra, Excitation spectra

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, research project No. 22-72-00098.

Acknowledgements: The results of transmission electron microscopy using a Libra 120 microscope were obtained with the help of the equipment of the Centre for Collective Use of Voronezh State University.

For citation: Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Chirkov K. S., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V. Synthesis and luminescent properties of PbS/SiO₂ core-shell quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>**Isolation of partial coupled processes of anodic oxidation of OH⁻ ion on gold using a combination of a graph-kinetic analysis method and linear voltammetry data**

I. D. Zartsyn, A. V. Vvedenskii, E. V. Bobrinskaya, O. A. Kozaderov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The presence of several interconnected electrochemical processes occurring on the surface of an electrode, strictly speaking, does not allow the use of the principle of independent reactions. Often, partial reactions of a complex multi-stage electrochemical process are coupled both through common intermediates and through the competitive adsorption of electroactive species. The presence of conjugation leads either to a change in the potential at which the corresponding electrochemical process becomes possible or to a change in the rate of partial processes. The latter is called kinetic coupling. This does not allow the simple calculation of the rate of each partial reaction as the difference between the current density of the target and background processes. The method of kinetic diagrams can be used to establish the kinetic patterns of such processes. This study shows that this method is applicable not only for the analysis of coupled electrochemical processes of various types, but can also be used in obtaining partial currents of the stages of a separate complex electrode reaction occurring in a background solution. As an example, options for the kinetic modelling of the total voltammogram of the anodic process on an Au electrode in an aqueous alkaline medium in the mode of linear potential change are considered.

The stationary degrees of covering of the gold surface with various surface-active forms of oxygen are calculated depending on the electrode potential. It was established that the change in concentration of OH⁻ ions mainly affects the region of their adsorption potentials. A detailed analysis of stationary partial anodic processes in the Au|OH⁻, H₂O system was carried out and the shape of the general stationary voltammogram was determined by calculation. The latter is in qualitative agreement with the experimental polarization dependence.

It was shown that the type of calculated polarization dependence is determined by the degree of reversibility of individual stages and the rate of their occurrence. The performed analysis is necessary not only for the detailed scheme of the background anodic reaction on gold in an alkaline solution, but also for the subsequent kinetic description of the electrooxidation process of organic substances on a gold electrode.

Keywords: Electrode processes, Conjugation, Graphic-kinetic analysis, Adsorption, Voltammetry**Funding:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.**For citation:** Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A. Isolation of partial coupled processes of anodic oxidation of OH⁻ ion on gold using a combination of a graph-kinetic analysis method and linear voltammetry data. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 55–67. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11809>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>**Simple synthesis of floating Fe₂O₃/Luffa catalysts for the photo-Fenton degradation of methyl orange at near neutral pH**Quynh Nhu Le Thi^{1,2}, Thi Quynh Trang Ly^{1,2}, Anh Tien Nguyen³, Quoc Thiet Nguyen⁴, De-Hao Tsai⁵, and Tien Khoa Le^{1,2}¹Faculty of Chemistry, University of Science,

Ho Chi Minh city, Vietnam

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University,

Ho Chi Minh City, Vietnam

³Ho Chi Minh City University of Education,

Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Institute of Applied Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,

1B TL29 District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁵Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University,

Hsinchu, Taiwan, ROC

Abstract

Although widely used in the textile industry, methyl orange is considered one of the most toxic dyes, which have negative impacts on the aquatic environment and needs to be removed from water bodies. Hence, the present paper reports the synthesis of new floating photo-Fenton catalysts based on the immobilization of Fe₂O₃ nanoparticles on the surface of Luffa sponges for the oxalate-induced-degradation of methyl orange. The floating catalytic sponges were prepared through a simple precipitation method followed by a reflux heating process and then characterized by field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, atomic absorption spectrometry, and nitrogen adsorption-desorption experiments. According to the experimental results, methyl orange was effectively degraded over our floating catalytic sponges under light illumination at near neutral pH. The catalytic activity was also found to be enhanced with the increase in crystallinity of Fe₂O₃ nanoparticles, which can be achieved by the reflux heating. Besides, owing to the floating feature, these sponges are easily separated from the solution, thereby not forming a secondary source of pollution for water.

Keywords: Photo-Fenton catalyst; Floating material; Fe₂O₃; Luffa; Crystallinity**Funding:** The research is funded by University of Science, VNU-HCM under grant number U2022-11.**For citation:** Le T. Q. N., Ly T. Q. T., Nguyen A. T., Nguyen Q. Th., Tsai D.-H., Le T. Kh. Simple synthesis of floating Fe₂O₃/Luffa catalysts for the photo-Fenton degradation of methyl orange at near neutral pH. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 68–77. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810>**Microstructural and hydrophilic properties of polyethylene terephthalate glycol polymer samples with different 3D printing patterns**

A. S. Lenshin, V. E. Frolova, S. A. Ivkov, E. P. Domashevskaya

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The aim of the work is to study the influence of the 3-D printing process with the Hercules Original printer by sequentially applying polymer layers using the FDM (Fused Deposition Modeling) method on the microstructural and hydrophilic properties of polyethylene terephthalate glycol (PETG) samples with different printing patterns. X-ray phase analysis revealed the presence of a greater ordering of amorphous PETG polymer chains in printed samples, which occurs during thermal and mechanical impact on the initial filamentous sample during 3D printing. This manifests itself in the increase of relative intensity for the main diffraction peak of the amorphous PETG polymer by an order of magnitude for all of the samples with five different print patterns. At the same time, IR spectroscopy data revealed the preservation of all intrastructural chemical bonds of the polymer both in the original thread and in printed samples. Close contact angles of about $\theta \approx 50^\circ$ for all printed samples, which is much smaller than the right angle $\theta = 90^\circ$, show that the surfaces of all five printed PETG samples with different patterns are hydrophilic.

Keywords: Polyethylene terephthalate-glycol PETG, Model drawings 3D printing, X-ray amorphous phase, Ordering of polymer chains, IR spectra, Intrastructural chemical bonds of the polymer, Hydrophilic surface

Funding: The research was carried out with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation partly within the framework of the state task for universities in the field of scientific activity, project No. FZGU-2023-006, and Agreement No. 075-15-2021-1351 in parts of the XRD research.

For citation: Lenshin A. S., Frolova V. E., Ivkov S. A., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of polyethylene terephthalate glycol polymer samples with various 3D printing patterns. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 78–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11811>**An investigation of the electronic structure and optoelectronic properties of 4-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)-N-(thiazol-2-yl) benzene sulfonamide**D. M. Mamand¹, D. M. Aziz², H. M. Qadr¹¹University of Raparin, College of Science, Department of Physics, Sulaymaniyah, Iraq²University of Raparin, College of Science, Department of Chemistry, Sulaymaniyah, Iraq**Abstract**

Molecules of 4-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)-N-(thiazol-2-yl)benzene sulfonamide were investigated at varying concentrations in dimethyl sulfoxide (DMSO). Different temperatures were employed to assess bandgap energies, Tauc plots, refractive indices, optical and electrical properties, and dielectric constants. The refractive index was determined through a straightforward model based on energy gap data and subsequently compared to experimental values. For the examination of the materials' optical properties, reflection and reflection loss at plasma frequencies were considered as they play a crucial role. Density functional theory (DFT) with a 6-311G++ (d, p) basis set and Becke's three-parameter hybrid (B3LYP) level of theory were utilized through Gaussian software to conduct the studies. Chemical reactivity and selectivity parameters, including HOMO-LUMO, global hardness, softness, electronegativity, electrophilicity, nucleophilicity, chemical potential, bandgap energy, and electron affinity, were computed. Becke's three-parameter hybrid exchange-correlation functional (B3LYP) level was employed for optimizing the geometry of the title molecule.

Keywords: Optoelectronic, UV-visible spectroscopy, HOMO-LUMO, DFT

For citation: Mamand D. M., Aziz D. M., Qadr H. M. An investigation of the electronic structure and optoelectronic properties of 4-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-N-(thiazol-2-yl) benzene sulfonamide. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 88–103. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11811>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11812>**Electrophysical properties of composite materials based on graphene oxide and polyaniline**

T. N. Myasoedova, O. V. Nedoedkova, G. E. Yalovega

Southern Federal University

105/42 Bolshaya Sadovaya str., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation

Abstract

The Hall method was used to study the electrical characteristics of composite materials based on polyaniline (PANI), graphene oxide (GO), and manganese. A comparison of these characteristics of GO-PANI and GO-PANI-Mn composite systems with GO and PANI monomaterials was carried out.

It was demonstrated that the electrical conductivity of composites was significantly higher than that of monomaterials and was determined by the charge carrier mobility.

Based on UV-visible and IR spectroscopy data, it was shown that the optical band gap (E_g) of the GO-PANI composite increased with the addition of metal, but decreased compared to PANI; the shift of characteristic vibrations to lower frequencies indicated a covalent interaction of the GO-PANI composite with manganese cations.

Keywords: Composite materials, Polyaniline, Graphene oxide, Specific conductivity, Band gap

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-22-00459 at the Southern Federal University.

For citation: Myasoedova T. N., Nedoedkova O. V., Yalovega G. E. Electrophysical properties of composite materials based on graphene oxide and polyaniline. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 104–110. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11812>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11814>

Spontaneous photomagnetolectric effect in ferromagnetic GaMnAs epitaxial layers

P. B. Parchinskiy¹, A. S. Gazizulina¹, R. A. Nusretov²

¹National University of Uzbekistan,

4 th University str., Tashkent 100174, Uzbekistan,

²Uzbek-Japanese Youth Innovation Center,

2-B University str., Tashkent 100095, Uzbekistan

Abstract

Spontaneous photomagnetolectric effect in ferromagnetic GaMnAs epitaxial layers has been investigated. The goal of this work is to study the temperature dependence of the spontaneous PME effect, determined along [110] and [1 $\bar{1}$ 0] crystal axes. GaMnAs layers with Mn concentration of 2.9 atomic percent studied in this paper were grown by low-temperature molecular beam epitaxy on semi-insulating GaAs (001) substrate. It was shown that below Curie temperature in the illuminated GaMnAs epilayers a transverse voltage (photo-EMF) was observed. This photo-EMF is associated with the photomagnetolectric effect resulting from the separation the photogenerated carriers by the intrinsic magnetic field of the semiconductor matrix in ferromagnetic state. The temperature dependence of intrinsic photomagnetolectric effect in GaMnAs epilayer was determined along [110] and [1 $\bar{1}$ 0] crystallographic axes. It was found that the photo-EMF measured along [110] crystal axis exhibits a maximum at temperatures of 35–40 K, while the photo-EMF measured along [1 $\bar{1}$ 0] axis increases monotonically with temperature decay. It was shown that the non-monotonous temperature dependence of the photomagnetolectric effect along [110] axis can arise due to the reorientation of the easy axis of the sample with decreasing temperature.

Keywords: GaMnAs, Photomagnetolectric effect, Molecular beam epitaxy, Ferromagnetic ordering, Curie temperature, Photoconductivity

Funding: the study was financially supported by the Agency of Innovative Development under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan, project No. FZ-2020092435.

For citation: Parchinskiy P. B., Gazizulina A. S., Nusretov R. A. Spontaneous photomagnetolectric effect in ferromagnetic GaMnAs epitaxial layers. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11814>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

Electrochemical activity of electroless Ni-P coatings in the hydrogen evolution reaction

I. V. Petukhov, V. I. Kichigin

Perm State University,

15 ul. Bukireva, Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The purpose of this study was investigation of the electrochemical activity of Ni-P coatings, differing in phosphorus content and structure, in the hydrogen evolution reaction (HER) and the identification of the reasons for their high activity in the reaction being studied.

The coatings were deposited from an electroless nickel plating solution, the phosphorus content in the coatings (from 4.8 to 8.0 wt. %) varied by changing the pH of the solution. It was found that during cathodic polarization in 0.5 M H₂SO₄ additional surface activation occurs as a result of dissolution of the surface layer of the coating, removal of phosphorus from the surface layer, and development of the electrode surface. Of all the coatings studied coatings containing 4.8% phosphorus were most susceptible to cathodic activation. Coatings with a phosphorus content of 8.0% were least susceptible to cathodic activation.

The similar electrochemical activity of the studied coatings (taking into account the roughness factor) in HER indicates that, as a result of cathodic polarization, the composition of the thin surface layer on which the cathodic reaction occurs is approximately the same, regardless of the initial phosphorus content.

Keywords: Electroless Ni-P coating, Electrochemical activity, Hydrogen evolution reaction, Roughness factor, Electrode capacitance

Acknowledgements: The study was supported by the Perm Scientific and Educational Centre “RATIONAL SUBSOIL USE”, 2023.

For citation: Petukhov I. V., Kichigin V. I. Electrochemical activity of electroless Ni-P coatings in the hydrogen evolution reaction. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 117–126. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11815>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11816>

Study of the thermal conductivity of natural carbonates

P. A. Popov¹, A. A. Zentsova¹, V. V. Voronov², I. A. Novikov², E. V. Chernova², P. P. Fedorov²

¹Bryansk State Academician I. G. Petrovski University,

14, Bezhitskaya str., Bryansk 241036, Russian Federation

²Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

38, Vavilova str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The thermal conductivity of natural monoliths of calcite, dolomite marble, and limestone from various deposits was measured using the absolute stationary method of longitudinal heat flow in the temperature range of 50–300 K and the dynamic method in the range of 323–573 K. A majority of calcite marbles were inferior in thermal conductivity to dolomite marbles. At room temperature, the thermal conductivity coefficients of all studied samples were lower $k = 5 \text{ W/(m K)}$.

The obtained data were compared with the literature data. The diversity of experimental data from different authors on the thermal conductivity of carbonates is associated with qualitative differences in the samples studied.

Keywords: Minerals, Marble, Calcite, Dolomite, Limestone, Siderite, Thermal conductivity, Phonon-defect scattering, Temperature dependence

Funding: The study was carried out using the scientific equipment of the Centre for Collective Use of Bryansk State University and the Centre for Collective Use of the Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences.

Acknowledgements: The authors are grateful to V. A. Maslov and Yu. V. Yashunsky for providing samples No. 6 and No. 7, respectively.

For citation: Popov P. A., Zentsova A. A., Voronov V. V., Novikov I. A., Chernova E. V., Fedorov P. P. Study of the thermal conductivity of natural carbonates. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 127–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11816>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>**Electrochemical impedance of porous tantalum solids: modeling of frequency response**

A. V. Syugaev, V. E. Porsev

¹Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

34 Tatyana Baramzina str., Izhevsk 426067, Russian Federation

Abstract

The paper proposes a new approach to the analysis of electrochemical impedance spectra of porous tantalum bodies, which involves modeling the frequency response via an equivalent circuit that takes into account the pore hierarchy. It was shown that the proposed circuit describes well the experimental data and allows characterization of the porous structure, including the contribution of different types of pores to the total capacitance of the porous body, characteristic relaxation times, and activation frequencies for different type pores. Two types of samples were analyzed: a porous tantalum body obtained by sintering Ta powder and a porous tantalum body covered with a Ta₂O₅ dielectric layer. Modeling showed a significant redistribution of contributions from pores of different types into the total capacitance after the formation of Ta₂O₅ due to the preferential isolation of the smallest pores and/or those difficult to access. The results of modeling of the frequency response of the analyzed samples agree well with the scanning electron microscopy data. The proposed approach has the potential to be advantageous for the technology of tantalum capacitors.

Keywords: Electrochemical impedance, Porous structure, Modeling**Funding:** The studies were carried out using the equipment of the Center for Shared Use “Center for Physical and Physico-Chemical Methods of Analysis, Study of the Properties and Characteristics of Surfaces, Nanostructures, Materials, and Products” of the Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state registration No. FUUE-2024-0011).**Acknowledgements:** The authors are grateful to A. I. Chukavin (Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) for scanning electron microscopy studies and O. B. Baryshev (AO *Elekond*) for providing samples of porous tantalum bodies.**For citation:** Syugaev A. V., Porsev V. E. Electrochemical impedance of porous tantalum solids: modeling of frequency response. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>**Для цитирования:** Сюгаев А. В., Порсев В. Е. Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818>**Composition and structure of tungsten antimony acid**P. V. Timushkov¹, V. A. Burmistrov¹, M. N. Ulyanov¹, V. N. Semenov²¹Chelyabinsk State University,

70b ul. Molodogvardeytshev, Chelyabinsk 45402, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Tungsten antimony acids (TAA) with the composition H₍₂₎Sb₍₂₎W_xO₆·nH₂O (0 < x ≤ 1.45; 0 < n ≤ 2.0) have been synthesized by hydrolysis of antimony trichloride pre-oxidized with nitric acid in the presence of varying amounts of Na₂WO₄. To obtain TAA protonated forms, the samples were kept in a 96% solution of sulphuric acid, the precipitate was washed until reaction became neutral and dried in air. The amount of tungsten, antimony, and silver ions in TAA was determined using energy dispersive analysis. Changes in structural parameters upon doping of AA with tungsten ions were studied using a Bruker D8 ADVANCE X-ray diffractometer (CuK_{α1}-radiation). The number of oxonium ions in TAA was determined by the substitution of these ions by silver ions in equivalent amounts (Ag⁺-TAA forms).

All obtained TAA samples and Ag⁺-TAA forms had a pyrochlore-type structure, space group symmetry *Fd3m*. Refinement of the arrangement of atoms in the structure using the Rietveld method showed that tungsten ions replace antimony ions and are statistically located in 16c, oxygen anions in 48f, and oxonium ions and water molecules in 16d and 8b positions, respectively.

When tungsten ions were introduced into samples, the structural parameters of the resulting phases changed. There was a decrease in the unit cell parameter and the distance between antimony ions and oxygen anions, while an increase in the distance between oxonium ions and oxygen anions located in 48f positions was observed. This allowed the removal of a proton from oxonium molecules and its transport via a system of hydrogen bonds formed by water molecules.

Keywords: Solid electrolytes of antimony oxide, Tungsten oxides, Antimony acid, Pyrochlore type structure**For citation:** Timushkov P. V., Burmistrov V. A., Ulyanov M. N., Semenov V. N. Composition and structure of tungsten antimony acid. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 146–152. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>**Electronic structure and composition of tin oxide thin epitaxial and magnetron layers according to synchrotron XANES studies**O. A. Chuvenkova¹, N. I. Boikov¹, S. V. Ryabtsev¹, E. V. Parinova¹, R. G. Chumakov², A. M. Lebedev², D. Smirnov³, A. Makarova⁴, S. S. Titova¹, K. A. Fateev¹, S. Yu. Turishchev¹¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²National Research Center “Kurchatov Institute”,

1 Akademiya Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

³Dresden University of Technology,

18 Zellescher Weg, Dresden 01069, Germany

⁴Free University of Berlin,

22 Arnimallee, Berlin 14195, Germany

Abstract

The materials of the tin-oxygen system and thin-film structures based on them are modern and actual for the creation of a wide range of electronic devices, for example, resistive gas sensors of high sensitivity and short response time with low energy consumption and high manufacturability. An important direction in the study of such materials and structures is the control of properties with variations in technological formation regimes. Information on the composition, local atomic and electronic structure of thin layers of the tin-oxygen system with varying approaches to their production is in demand.

The work is devoted to the study of the electronic structure of thin layers of tin oxides obtained by modern methods of molecular beam epitaxy and magnetron sputtering. A study of the local partial density of electronic states in the conduction band by X-ray absorption near edge structure spectroscopy of tin and oxygen has been carried out. The data were obtained using high-intensity synchrotron radiation, which allows varying the monochromatized radiation quantum energy without loss in intensity, that is necessary to obtain high-resolution X-ray spectral data.

It is shown that the composition, local atomic surrounding, electronic spectrum and their features depend on the technology of formation and storage conditions of the studied structures. Synchrotron X-ray spectroscopy data show the presence of intermediate oxides of the tin-oxygen system in the studied materials after prolonged storage in laboratory conditions. The data obtained indicate the possibility of controlled variation in the composition, local atomic surrounding and electronic spectrum of thin-film structures of tin oxides of small thickness. The results of the work can be used in the formation and subsequent modification of thin and ultrathin layers of tin oxides by magnetron sputtering and molecular beam epitaxy, as well as in their further application as active layers of microelectronics devices.

Keywords: Tin and its oxides, Electronic structure, Density of states, Local atomic surrounding, Composition, Epitaxial nanolayers, Magnetron nanolayers, X-ray absorption near edge structure, Synchrotron investigations

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation (Project 23-22-00465).

For citation: Chuvenkova O. A., Boikov N. I., Ryabtsev S. V., Parinova E. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Smirnov D., Makarova A., Titova S. S., Fateev K. A., Turishchev S. Yu. Electronic structure and composition of tin oxide thin epitaxial and magnetron layers according to synchrotron XANES studies. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 153–160. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>**Photoluminescent porous silicon nanowires as contrast agents for bioimaging**M. G. Shatskaia¹, D. A. Nazarovskaia¹, K. A. Gonchar¹, Ya. V. Lomovskaya^{1,2}, I. I. Tsiniiaikin¹, O. A. Shalygina¹,A. A. Kudryavtsev^{1,2,3}, L. A. Osminkina^{1,3}¹Lomonosov Moscow State University,

1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

²Institute of Theoretical and Experimental Biophysics Russian Academy of Sciences,

3 Institutskaya str., Pushchino 142290, Russian Federation

³Institute for Biological Instrumentation of the Russian Academy of Sciences,

7 Institutskaya str., Pushchino 142290, Russian Federation

Abstract

Porous silicon nanowires (pSi NWs) have attracted considerable interest due to their unique structural, optical properties and biocompatibility. The most common method for their top-down synthesis is metal-assisted chemical etching (MACE) of crystalline silicon (c-Si) wafers using silver nanoparticles as a catalyst. However, the replacement of silver with bioinert gold nanoparticles (Au NPs) markedly improves the efficiency of pSi NWs in biomedical applications. The present study demonstrates the fabrication of porous pSi NWs arrays using Au NPs as the catalyst in MACE of c-Si wafers with a resistivity of 1–5 mOhm-cm. Using scanning electron microscopy (SEM), the formation of arrays of porous nanowires with a diameter of 50 nm that consist of small silicon nanocrystals (nc-Si) and pores was observed. Raman spectroscopy analysis determined the size of nc-Si is about 4 nm. The pSi NWs exhibit effective photoluminescence (PL) with a peak in the red spectrum, which is attributed to the quantum confinement effect occurred in small 4 nm nc-Si. In addition, the pSi NWs exhibit low toxicity towards MCF-7 cancer cells, and their PL characteristics allow them to be used as contrast agents for bioimaging.

Keywords: Porous silicon nanowires, Photoluminescence, Raman spectroscopy, Contrast agents, Bioimaging

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-72-10062, <https://rscf.ru/en/project/22-72-10062/> and the Theoretical Physics and Mathematics Advancement Foundation “BASIS” grant No. 23-2-2-18-1.

Acknowledgements: The equipment of the Educational and Methodological Centre for Lithography and Microscopy of Lomonosov Moscow State University was used in the study.

For citation: Shatskaia M. G., Nazarovskaia D. A., Gonchar K. A., Lomovskaya Ya. V., Tsiniiaikin I. I., Shalygina O. A., Kudryavtsev A. A., Osminkina L. A. Photoluminescent porous silicon nanowires as contrast agents for bioimaging. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>