

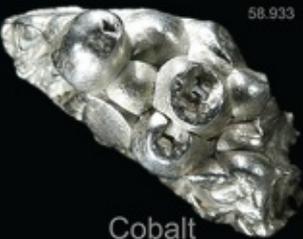
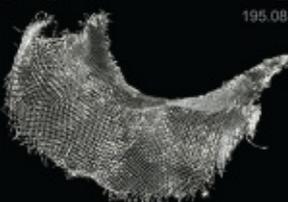
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 26, № 3
Vol. 26, No. 3
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, № 3, 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 нанотехнологий, 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 10.10.2024

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 22,9
Тираж 50 экз. Заказ 448

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» (CC BY) 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)

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

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

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхатур, 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 Вилкледер, 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

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Азиз Ю. Х., Осман Х. А., Омер Р. А., Кадер А. Ф.
Квантово-химическое исследование молекулярных взаимодействий, электронных свойств и реакционной способности моноаминовых нейромедиаторов в различных состояниях протонирования 379
- Барков К. А., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Величко К. Е., Ивков С. А., Буйлов Н. С., Канныкин С. В., Занин И. Е., Агапов Б. В., Родивилов С. В., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Рябцев С. В., Гречкина М. В., Ситников А. В.
Формирование нанокристаллов серебра в композитных пленках Ag-Si, полученных ионно-лучевым распылением 407
- Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Шубина К. Ю., Воробаев К. О., Васильев А. А., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Баранцев О. В., Соболев М. С.
Электрофизические характеристики PIN-фотодиодов диапазона 2.2–2.6 мкм на основе гетероструктур InGa(Al)As/InP с метаморфным буферным слоем 417
- Гревцева И. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В., Латышев А. Н., Асташкина М. С.
Влияние плазмонных наночастиц Au на ИК люминесценцию ансамбля квантовых точек Ag₂S 424
- Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Латышев А. Н.
Формирование гибридных наноструктур на основе квантовых точек Zn_{0.5}Cd_{0.5}S и наночастиц серебра для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете 431
- Исмаилов А. М., Муслимов А. Э.
Формирование гладкого и микропористого подложечного материала на основе ZnO 440
- Карпенко Т. В., Шраменко В. В., Шельдешов Н. В.
Влияние природы соли органической кислоты на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса анионообменных мембран 447
- Мещерякова А. А., Томина Е. В., Титов С. А., Ань Тьен Нгуен, Дмитренко А. И.
Синтез, исследование каталитической и сорбционной активности наноразмерного феррита никеля (II) в отношении метилового оранжевого 456
- Минакова Т. А., Калужина С. А., Аксёнова Е. Н.
Особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов 464
- Морозова Н. Б., Донцов А. И., Погорелова Д. А., Дубовицкая Т. В.
Роль химического состава сплавов палладия в их водородопроницаемости 474
- Морозова Н. Б., Донцов А. И., Хмелевская Т. Н.
Механические свойства и каталитическая активность поверхности фольги сплава Cu-36Pd (ат. %) после очистки 483
- Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Махов И. С., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В.
Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP 490
- Полковникова Ю. А., Белал М., Сливкин А. И.
Моделирование процесса высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном методом молекулярной динамики 496
- Поспелов А. В., Касач А. А., Цыганов А. Р., Курило И. И.
Получение и свойства конверсионных фосфат-содержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния 504
- Середин П. В., Шарофидинов Ш. Ш., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С., Еремеев К. А., Юсупова Ш. А., Кукушкин С. А.
Исследования остаточных упругих напряжений в многопериодных сверхрешетках GaN/AlN, выращенных на подложке SiC/Si 518
- Середин П. В., Голощапов Д. Л., Костомаха Д. Е., Пешков Я. А., Буйлов Н. С., Гайворонская А. А., Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Земляков В. И., Куцько П. П., Пармон П. Л.
Структурно-спектроскопические исследования эпитаксиально-дорасчищаемых контактных слоев GaN, n-GaN и p+-GaN 526
- Якимчук М. А., Елисеева Е. С., Кострюков В. Ф.
Нанокристаллические пленки на основе хромитов иттрия и лантана YCrO₃ и LaCrO₃, допированных ионами стронция Sr²⁺ как основа полупроводниковых газовых сенсоров 536
- Якупов Р. П., Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Папезжук М. В.
Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования 547
- 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.
XPS исследования физико-химического состояния поверхности тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев олова 558
- Аннотации на английском языке 565



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>**Квантово-химическое исследование молекулярных взаимодействий, электронных свойств и реакционной способности моноаминных нейромедиаторов в различных состояниях протонирования**Ю. Х. Азиз¹, Х. А. Осман², Р. А. Омер^{2,3}, А. Ф. Кадер^{2✉}¹Университет Халабджи, колледж естественных наук, кафедра физики, Халабджа, Ирак²Университет Коя, факультет науки и здравоохранения, кафедра химии, бульвар Даниэля Миттеранна, Коя КОУ45, Курдистан, Ирак³Университет знаний, фармацевтический колледж, кафедра фармацевтики Эрбиль 44001, Ирак**Аннотация**

Амфетамин, дофамин, норэпинефрин, серотонин и триптамин представляют собой группу моноаминных нейромедиаторов, регулирующих различные функции мозга. В данной работе представлены результаты исследования особенностей структурных, энергетических и оптических свойств указанных соединений в протонированном, депротонированном и нейтральном состоянии, полученные квантово-химическими методами. Исследование нековалентных взаимодействий (noncovalent interactions, NCI) и приведенного градиента плотности (reduced density gradient, RDG) показало слабое межмолекулярное взаимодействие и распределение электронной плотности. Значения RDG варьируются от 0.12 до 0.43, что указывает на разную степень отталкивания и притяжения. Также в рамках квантовой теории атомов в молекулах методом функционала плотности (B3LYP) были исследованы водородные связи, их прочность и характер. Количественное определение, выполнявшееся с использованием значений $\nabla^2 \rho(r)$, $H(r)$ и значений плотности энергии, показало варьирование значений Хартри/Бор3 в пределах от -0.014 до 0.026 , что свидетельствует о ковалентных или электростатических взаимодействиях. Было проведено сравнение соединений на основании их физических и химических характеристик, таких как площадь полярной поверхности (в диапазоне от 41.81 до 86.71 \AA^2), связи, способные к вращению (которые идентичны), и средство к протону (показатель стабильности). Анализ структур Льюиса и натуральный анализ заселенностей (natural bond orbital, NBO) выявили наличие резонансной делокализации и делокализации электронов. Кроме того, изучение молекулярных орбиталей (МО) показало, что протонирование и депротонирование могут существенно менять электронные характеристики, в том числе энергию высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO), ширину запрещенной зоны, а также форму и размер долей орбиталей. Также оценивали нелинейные оптические свойства в зависимости от индексов поляризуемости и гиперполяризуемости в пределах от 2.267 ат.ед. (дофамин) до 7.891 ат.ед. (протонированный серотонин). Эти свойства указывают на возможность применения этих соединений в оптических устройствах.

Ключевые слова: квантовая химия, молекулярные взаимодействия, моноаминные нейромедиаторы, электронные свойства и состояния протонирования

Благодарности: Авторы выражают благодарность заведующим кафедрами химии университета Коя за оказанную поддержку.

Для цитирования: Азиз Ю. Х., Осман Х. А., Омер Р. А., Кадер А. Ф. Квантово-химическое исследование молекулярных взаимодействий, электронных свойств и реакционной способности моноаминных нейромедиаторов в различных состояниях протонирования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 379–406. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>

For citation: Azeez Y. H., Othman Kh. A., Omer R. A., Qader A. F. Probing molecular interactions, electronic properties, and reactivity of monoamine neurotransmitters in different protonation states via quantum chemical investigation. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 379–406. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>

✉ Арьян Ф. Кадер, aryan.qader@koyauniversity.org

© Азиз Ю. Х., Осман Х. А., Омер Р. А., Кадер А. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Амфетамины, принадлежащие к классу психоактивных соединений, оказывают глубокое воздействие на центральную нервную систему. Примечательно, что амфетамин, являясь мощным стимулятором, вызывает высвобождение ключевых нейромедиаторов, а именно дофамина, норэпинефрина и серотонина, которые оказывают существенное влияние на настроение, внимание и физиологические процессы. Дофамин отвечает за проявление удовольствия, норэпинефрин – за концентрацию внимания, а серотонин способствует эмоциональному благополучию. Триптамин, также являясь нейромедиатором, играет важную роль в когнитивных процессах, восприятии, нормальном функционировании мозга и обеспечивает действие психоактивных веществ [1–5]. Нековалентные взаимодействия (noncovalent interactions, NCI), обеспечивающие слабые межмолекулярные силы, имеют огромное значение в химии, биологии и материаловедении, в частности, при разработке лекарственных препаратов, способствующих оптимальному взаимодействию [6]. Недавние успехи в таких методологиях, как анализ приведенного градиента плотности (reduced density gradient, RDG) и индекс нековалентного взаимодействия, имеют решающее значение для расшифровки этих взаимодействий и усиления целенаправленного связывания лекарственного препарата с мишенью для улучшения терапевтического эффекта. Метод приведенного градиента плотности, в основе которого лежит понятие электронной плотности, дает понимание о пространственном распределении нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи и силы ван-дер-ваальса, способствующих улучшению связывания и селективности лекарственных препаратов. В настоящем исследовании методы RDG и NCI используются для изучения нековалентных взаимодействий. Данные методы призваны подчеркнуть значимость нековалентных взаимодействий для конструирования лекарств. Цель исследования заключается в характеристике взаимодействий, оценке эффектов протонирования и изучении полученных молекулярных свойств, что позволит усовершенствовать конструирование сильнодействующих лекарственных препаратов [7–9]. В рамках квантовой теории атомов в молекулах в работе также изучаются топологические параметры, которые имеют принципиально важное значение для понимания взаимодействия лекарственного средства с рецептором и повышения аффин-

ности связывания [10, 11]. В работе используются передовые вычислительные методы, в том числе теория функционала плотности (DFT), позволяющие понять распределение сил притяжения/отталкивания посредством построения диаграмм рассеяния RDG и визуализации топологических параметров [12]. В статье также рассматриваются и интерпретируются нелинейно-оптические (НЛО) свойства и квантовые параметры [13, 14].

В данном исследовании, посвященном молекулярным взаимодействиям, используются методы нейрoхимии и вычислительной химии, которые способствуют расширению понимания о человеческом сознании и совершенствованию фармацевтической продукции.

2. Расчеты

Расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian, обеспечивающего доступ к большому разнообразию методов квантовой химии [15–17]. Расчеты проводились методом теории функционала плотности в базисах 6-31G(d,p) и 6-311++G(d,p), что позволило детально исследовать молекулярные взаимодействия, плотность электронов и энергетические профили. Эти аспекты имеют решающее значение для оптимизации связывания лекарственного препарата с рецептором и более глубокого понимания нековалентных взаимодействий [18–20].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Анализ RDG и NCI

Исследования нековалентных взаимодействий (NCI) и приведенного градиента плотности (RDG) – новые методологии, используемые для характеристики слабых межмолекулярных взаимодействий [55–58]. Индекс NCI используется для характеристики межмолекулярных взаимодействий и оценки характеристик слабых взаимодействий. Индекс NCI, являясь производной от приведенного градиента плотности, обеспечивает дополнительную характеристику нековалентных взаимодействий. Приведенный градиент плотности – фундаментальная безразмерная величина, которая включает плотность и ее начальную производную. Цветные диаграммы рассеяния RDG получены с использованием программы Multiwfn, а трехмерная изоповерхность построена с использованием программного обеспечения VMD [21, 22]. Исследования NCI проводили с использованием порога изоповерхности равном 0.5. Изоповерхность для приведенного градиента плотности находится в пределах от –0.035 до 0.02 атомных единиц. На рис. 1 пока-

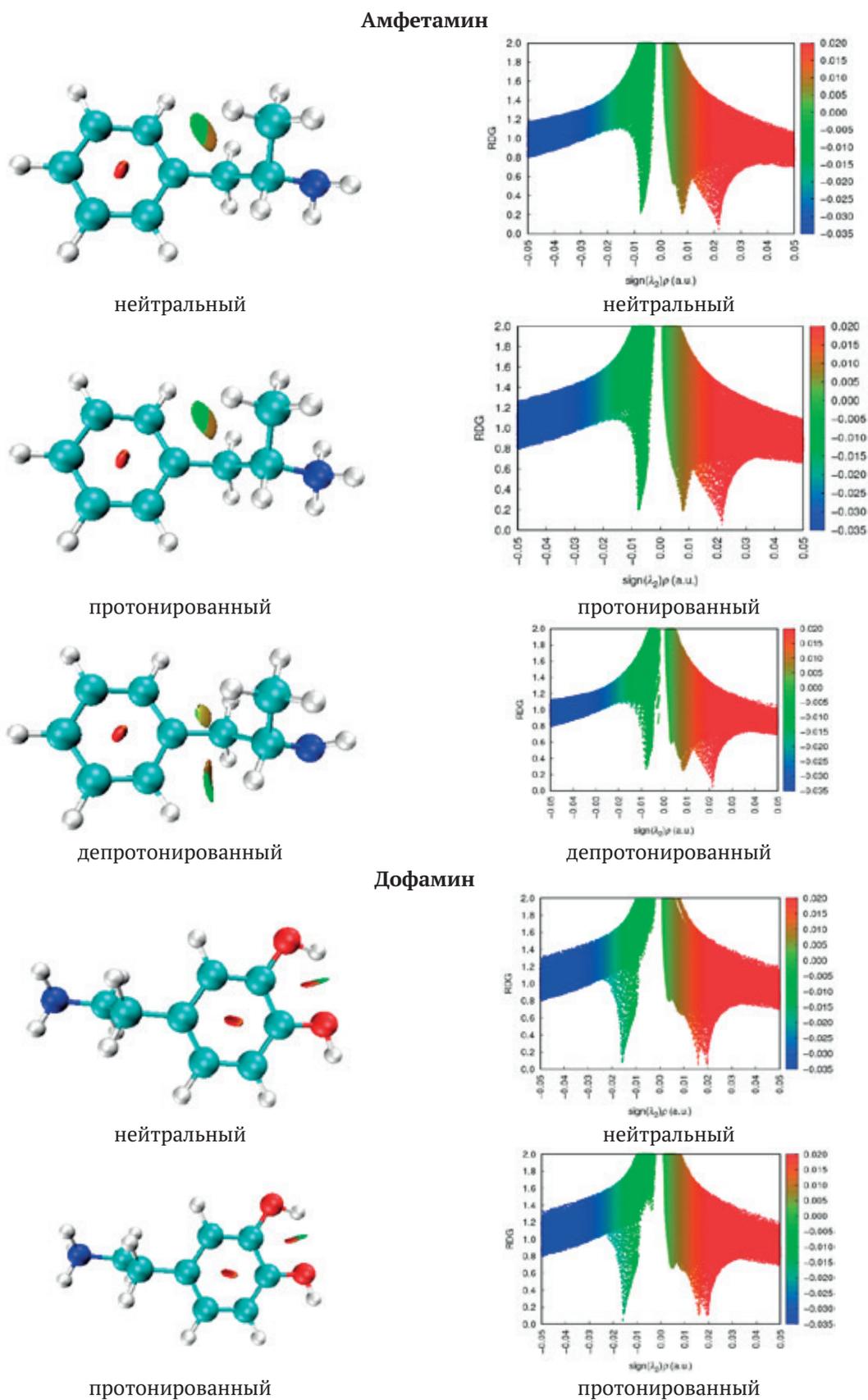


Рис. 1. Анализ приведенного градиента плотности (RDG), показывающий слабые и сильные взаимодействия во всех соединениях

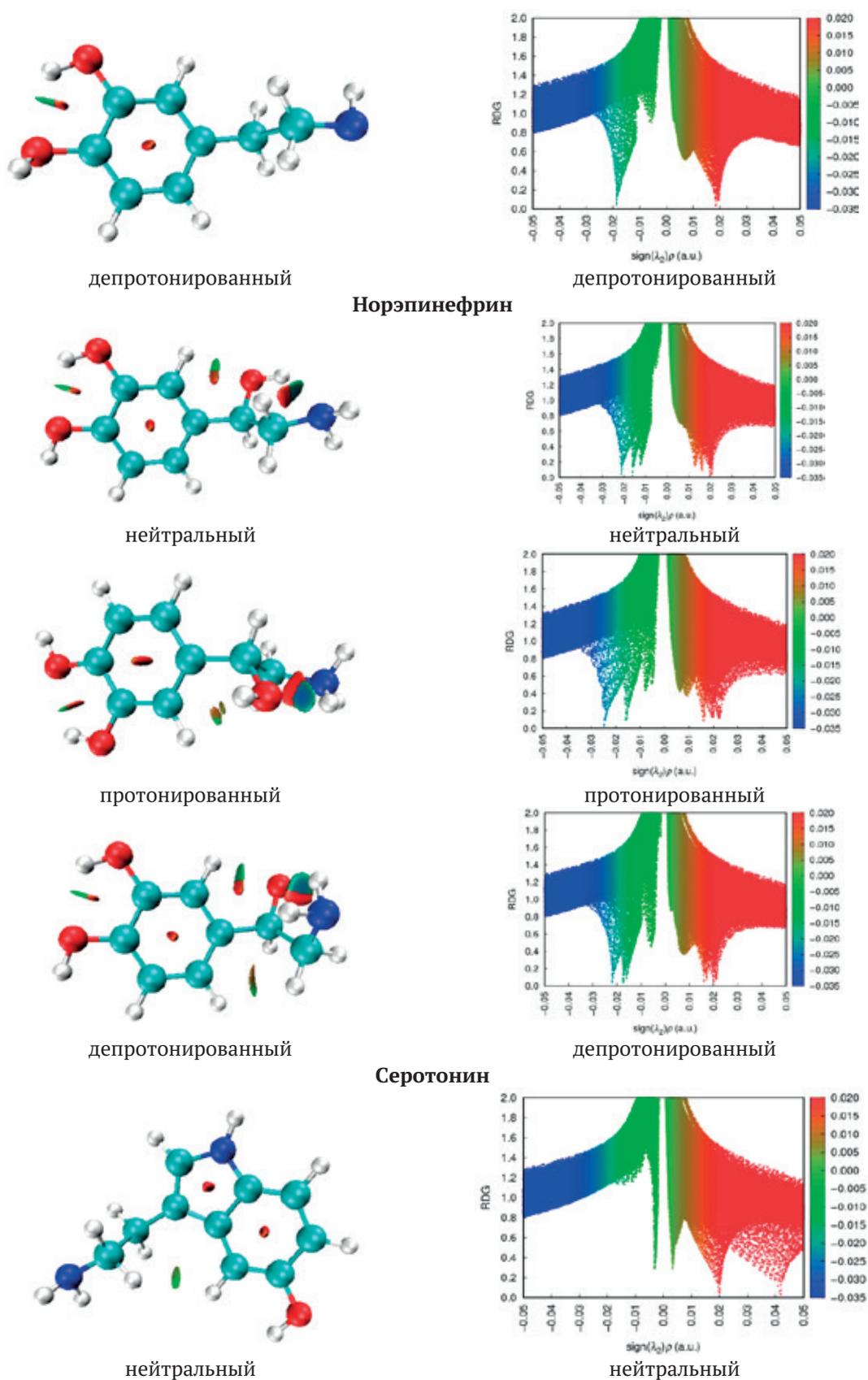


Рис. 1. Продолжение

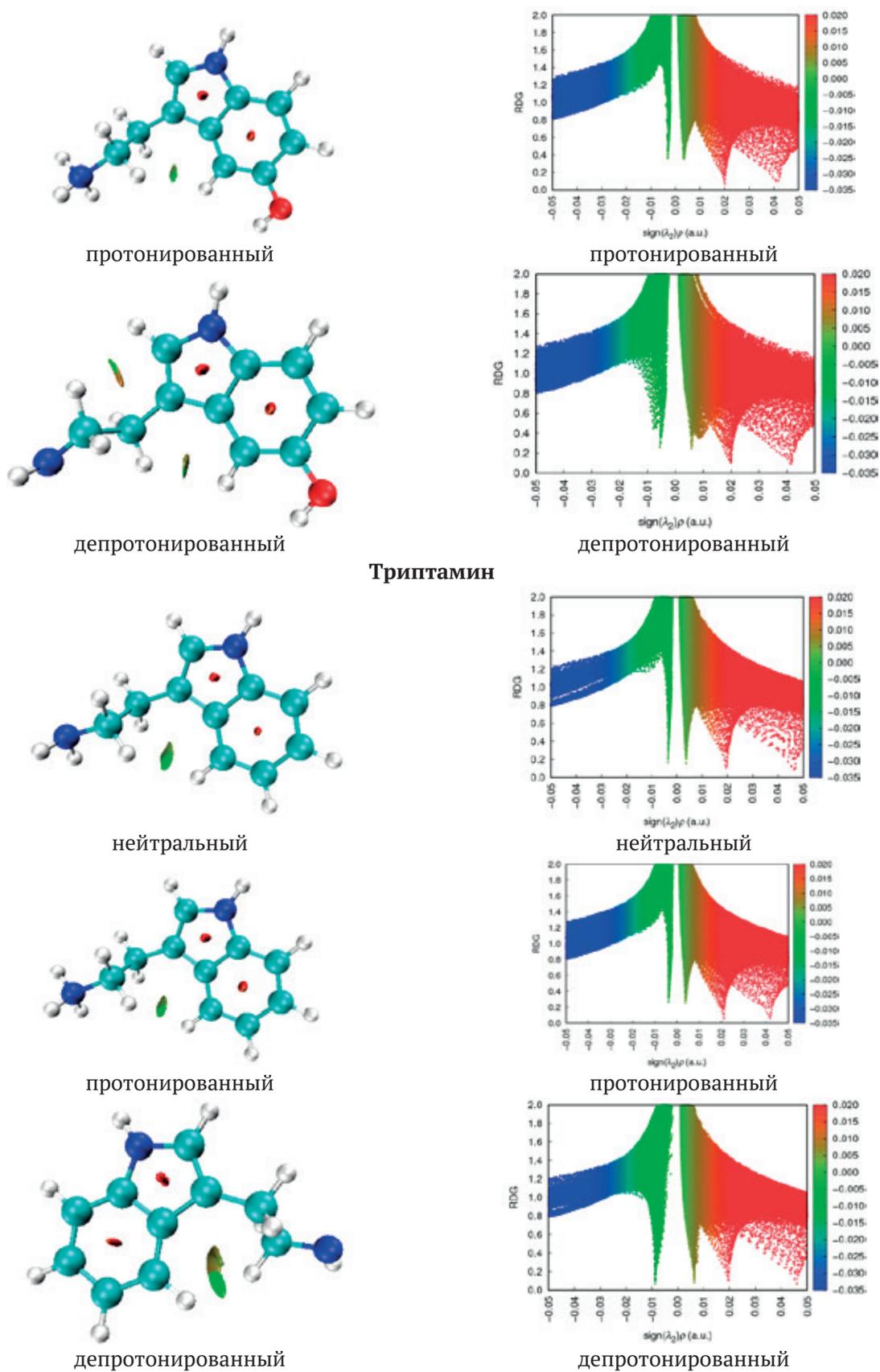


Рис. 1. Окончание

зана двухмерная диаграмма сетки реакционной диффузии, а также трехмерная изоповерхность.

Определение электронной плотности пиков $\text{sign}(k^2)q$ дает представление о характеристиках и интенсивности молекулярных взаимодействий. В молекулярной системе синим цветом показаны взаимодействия притяжения, а красным – взаимодействия отталкивания. Знак произведения λ^2 и заряда $\rho(r)$ имеет решающее значение при характеристике взаимодействия. В частности, отрицательное значение $\lambda^2 \rho(r)$ свидетельствует о связывающем взаимодействии отталкивания. И наоборот, положительное значение $(\lambda^2) \rho$ указывает на несвязывающее взаимодействие отталкивания.

Графики рассеяния комплексов RDG показаны в правой части рис. 1. В левой части рис. 1 красным цветом показано сильное отталкивание, возникающее в результате стерических эффектов, синим показано взаимодействия с образованием водородной связи, а зеленым – ван-дер-ваальсовы взаимодействия [23, 24]. В левой части рис. 1 синий цвет указывает на наличие водородной связи. Зеленый цвет соответствует ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, а красным показаны стерические или циклические эффекты. Очевидно, что все депротонированные соединения обладают низкой плотностью и имеют ограниченное количество водородных взаимодействий. И наоборот, для всех протонированных соединений характерны большая плотность и взаимодействия с образованием водородной связи.

Взаимодействие отталкивания в большей мере характерно для серотонина и триптамина по сравнению с другими соединениями, о чем свидетельствует их окрашенность в красный цвет на рис. 1. Зеленый цвет изоповерхности для комплекса серотонина и триптамина свидетельствует о наличии слабого взаимодействия с образованием водородной связи, а также о наличии дополнительных контактов между двумя атомами водорода (H–H). Зеленый цвет изоповерхности может быть связан с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Такое состояние изоповерхности предполагает наличие ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

3.2. Топологические параметры

Анализ с применением квантовой теории атомов в молекулах часто используется для обнаружения и характеристики нековалентных взаимодействий, присутствующих в молекулярных системах, в частности, для выявления

внутри- и межмолекулярных водородных связей. Определение водородных связей в молекулярных комплексах предполагает тщательное изучение электронной плотности с использованием топологических методов [25–28]. Метод B3LYP [29, 30] используется для вычисления таких топологических характеристик, как лапласиан электронной плотности и электронная плотность, потенциальная плотность энергии и эллиптичности в критических точках связи (КТС). Расчеты в кратком виде представлены в табл. 1, а на рис. 2 представлено визуализированное представление КТС.

Согласно [27], количественное определение взаимодействия с образованием водородных связей можно провести по следующим критериям: при положительном значении второй производной электронной плотности относительно расстояния и положительном значении гамильтониана ($H(r)$) наблюдается слабая водородная связь; при положительном значении второй производной электронной плотности и отрицательном $H(r)$ водородная связь характеризуется как средняя; и отрицательное значение второй производной электронной плотности и отрицательное значение $H(r)$ свидетельствуют о сильном водородном связывании.

Большие отрицательные значения O1–H21 (–2.170) для дофамина в протонированном состоянии указывают на сильную ковалентную связь между кислородом и водородом, как показано в табл. 1 и на рис. 2.

Если плотность энергии на критических точках имеет отрицательное значение ($HBCP < 0$), водородная связь имеет ковалентный характер. И наоборот, если плотность энергии положительна ($HBCPs > 0$), водородная связь имеет электростатический характер.

3.3. Подобие лекарствам

В табл. 2 дается краткое сравнение физико-химических свойств пяти соединений: амфетамина, дофамина, норэпинефрина, серотонина и триптамина в нейтральной, протонированной и депротонированной формах. Такое сравнение дает представление об их потенциальной полезности при конструировании лекарственных средств. Примечательно, что у норэпинефрина и дофамина наблюдается относительно большее количество доноров и акцепторов водородных связей по сравнению с ожидаемым пределом < 5 , что указывает на их склонность к сильным взаимодействиям [31]. Норэпинефрин имеет самую большую площадь полярной поверхности (PSA)

Таблица 1. Топологические параметры (все в ат.ед.) в критической точке связи (КТС) указанного соединения [электронная плотность (лапласиан электронной плотности и эллиптичность)]. V, G и H указаны в ат.ед.: а – нейтральное состояние, b – протонированное состояние и с – депротонированное состояние

1	2	3	4	5	6	7
а						
Амфетамин						
Связи				V	G	H
C2 – H11	0.295	-1.088	0.028	-0.346	0.037	-0.309
C3 – H12	0.283	-0.979	0.011	-0.331	0.043	-0.288
C3 – H13	0.283	-0.982	0.010	-0.332	0.043	-0.289
C5 – H16	0.282	-0.987	0.016	-0.331	0.042	-0.289
C5 – H14	0.287	-1.049	0.010	-0.340	0.039	-0.301
C5 – H15	0.280	-0.976	0.017	-0.328	0.042	-0.286
C6 – H17	0.288	-1.013	0.033	-0.344	0.045	-0.299
C7 – H18	0.289	-1.031	0.026	-0.345	0.043	-0.301
N1 – H19	0.336	-1.852	0.004	-0.539	0.038	-0.501
N1 – H20	0.336	-1.850	0.004	-0.539	0.038	-0.501
C8 – H21	0.292	-1.061	0.023	-0.349	0.042	-0.307
C9 – H22	0.292	-1.059	0.027	-0.350	0.042	-0.307
C10 – H23	0.292	-1.062	0.025	-0.349	0.042	-0.308
N1 – H24	0.336	-1.848	0.004	-0.538	0.038	-0.500
Дофамин						
N3 – H23	0.335	-1.851	0.003	0.500	0.000	0.500
C4 – H13	0.283	-0.983	0.011	0.288	0.000	0.288
C6 – H14	0.292	-1.086	0.031	0.308	0.000	0.308
C6 – H15	0.293	-1.089	0.031	0.308	0.000	0.308
C7 – H16	0.288	-1.021	0.036	0.300	0.000	0.301
C8 – H17	0.289	-1.030	0.027	0.301	0.000	0.301
C10 – H18	0.289	-1.032	0.029	0.302	0.000	0.302
N3 – H19	0.335	-1.853	0.003	0.501	0.000	0.501
N3 – H20	0.336	-1.853	0.003	0.501	0.000	0.501
O1 – H21	0.366	-2.170	0.021	0.601	0.001	0.602
O2 – H22	0.367	-2.166	0.019	0.602	0.001	0.603
Норэпинефрин						
O1 – H24	0.025	0.128	0.320	-0.028	0.030	0.002
C5 – H13	0.289	-1.033	0.027	-0.332	0.037	-0.295
C7 – H14	0.292	-1.089	0.028	-0.344	0.036	-0.308
C7 – H15	0.293	-1.092	0.029	-0.345	0.036	-0.309
C8 – H16	0.290	-1.034	0.034	-0.348	0.045	-0.303
C9 – H17	0.289	-1.038	0.023	-0.345	0.043	-0.302
C11 – H18	0.290	-1.034	0.030	-0.346	0.044	-0.302
O1 – H19	0.363	-2.165	0.020	-0.658	0.058	-0.599
N4 – H20	0.337	-1.856	0.003	-0.541	0.039	-0.503
N4 – H24	0.326	-1.815	0.002	-0.522	0.034	-0.488
N4 – H21	0.337	-1.860	0.003	-0.542	0.038	-0.503
O2 – H22	0.366	-2.171	0.020	-0.659	0.058	-0.601
O3 – H23	0.367	-2.168	0.019	-0.662	0.060	-0.602

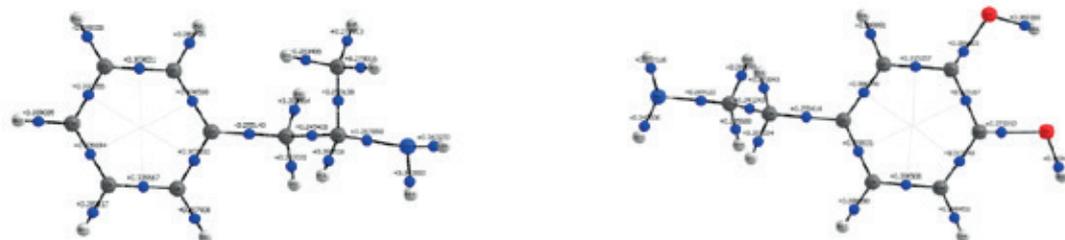
Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Серотонин						
C6 – H14	0.284	-0.986	0.012	-0.332	0.043	-0.289
C11 – H21	0.290	-1.044	0.023	-0.347	0.043	-0.304
C11 – C13	0.316	-0.822	0.507	-0.439	0.117	-0.322
C13 – H22	0.293	-1.065	0.026	-0.350	0.042	-0.308
C6 – H15	0.282	-0.974	0.013	-0.328	0.042	-0.286
C8 – H16	0.290	-1.076	0.026	-0.345	0.038	-0.307
N2 – H17	0.348	-1.841	0.057	-0.579	0.059	-0.520
C9 – H18	0.292	-1.087	0.032	-0.344	0.036	-0.308
C9 – H19	0.293	-1.090	0.032	-0.344	0.036	-0.308
C10 – H20	0.282	-0.964	0.045	-0.340	0.050	-0.290
N3 – H23	0.335	-1.851	0.003	-0.538	0.038	-0.501
N3 – H24	0.336	-1.853	0.004	-0.539	0.038	-0.501
O1 – H25	0.372	-2.146	0.021	-0.665	0.064	-0.601
N3 – H26	0.336	-1.853	0.003	-0.539	0.038	-0.501
C6 – H14	0.284	-0.986	0.012	-0.332	0.043	-0.289
Триптамин						
C5 – H13	0.284	-0.987	0.012	-0.332	0.043	-0.290
C10 – H20	0.290	-1.036	0.029	-0.346	0.044	-0.303
C11 – H21	0.291	-1.050	0.025	-0.348	0.043	-0.305
C12 – H22	0.292	-1.057	0.024	-0.349	0.042	-0.307
C5 – H14	0.282	-0.976	0.013	-0.328	0.042	-0.286
C7 – H15	0.290	-1.077	0.027	-0.345	0.038	-0.307
N1 – H16	0.348	-1.840	0.057	-0.578	0.059	-0.519
C8 – H17	0.292	-1.085	0.032	-0.343	0.036	-0.307
C8 – H18	0.293	-1.093	0.031	-0.344	0.036	-0.309
C9 – H19	0.286	-0.996	0.031	-0.342	0.046	-0.295
N2 – H23	0.336	-1.852	0.003	-0.538	0.038	-0.501
N2 – H24	0.336	-1.853	0.003	-0.538	0.038	-0.501
N2 – H25	0.336	-1.852	0.003	-0.539	0.038	-0.501
b						
Амфетамин						
Связи				V	G	H
C2 – H11	0.253	-0.751	0.016	-0.265	0.039	-0.226
C3 – H12	0.282	-0.972	0.018	-0.331	0.044	-0.287
C3 – H13	0.280	-0.947	0.020	-0.329	0.046	-0.283
C5 – H16	0.273	-0.911	0.006	-0.321	0.047	-0.274
C5 – H14	0.271	-0.906	0.001	-0.315	0.044	-0.271
C5 – H15	0.272	-0.911	0.004	-0.318	0.045	-0.273
C6 – H17	0.289	-1.017	0.041	-0.348	0.047	-0.301
C7 – H18	0.287	-1.008	0.027	-0.342	0.045	-0.297
N1 – H19	0.327	-1.366	0.076	-0.517	0.088	-0.430
C8 – H20	0.285	-0.995	0.024	-0.340	0.045	-0.294
C9 – H21	0.285	-0.988	0.030	-0.340	0.047	-0.294
C10 – H22	0.284	-0.985	0.033	-0.340	0.047	-0.293
Дофамин						
O2 – H20	0.019	0.090	1.083	-0.022	0.022	0.000
C4 – H12	0.280	-0.954	0.027	-0.332	0.047	-0.285

Окончание табл. 1

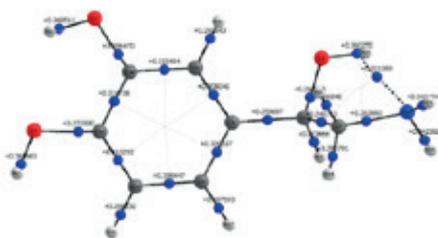
1	2	3	4	5	6	7
C4 – H13	0.278	-0.934	0.028	-0.329	0.048	-0.281
C6 – H14	0.274	-0.915	0.022	-0.313	0.042	-0.271
C6 – H15	0.260	-0.818	0.024	-0.284	0.040	-0.244
C7 – H16	0.287	-1.002	0.044	-0.345	0.047	-0.298
C8 – H17	0.286	-1.005	0.030	-0.342	0.045	-0.297
C10 – H18	0.284	-0.989	0.025	-0.339	0.046	-0.293
N3 – H19	0.328	-1.379	0.073	-0.520	0.087	-0.432
O1 – H20	0.367	-2.128	0.022	-0.656	0.062	-0.594
O2 – H21	0.369	-2.105	0.023	-0.660	0.067	-0.593
Норэпинефрин						
O3 – H22	0.371	-2.131	0.021	-0.666	0.067	-0.599
O2 – H21	0.371	-2.141	0.022	-0.664	0.064	-0.600
N4 – H20	0.338	-1.671	0.036	-0.541	0.061	-0.479
N4 – H19	0.330	-1.747	0.027	-0.531	0.047	-0.484
C8 – H16	0.291	-1.069	0.025	-0.346	0.039	-0.307
C9 – H17	0.285	-0.984	0.045	-0.342	0.048	-0.294
C11 – H18	0.281	-0.958	0.029	-0.334	0.047	-0.287
C7 – H14	0.279	-0.953	0.018	-0.326	0.044	-0.282
C7 – H15	0.276	-0.933	0.018	-0.320	0.044	-0.277
C5 – H13	0.260	-0.814	0.023	-0.277	0.037	-0.240
O1 – H19	0.022	0.100	0.528	-0.025	0.025	0.000
O1 – H16	0.017	0.080	1.566	-0.016	0.018	0.002
O3 – H22	0.371	-2.131	0.021	-0.666	0.067	-0.599
Серотонин						
N3 – H23	0.327	-1.383	0.076	-0.520	0.087	-0.433
C11 – H21	0.284	-0.991	0.023	-0.339	0.046	-0.293
C11 – C13	0.307	-0.775	0.496	-0.414	0.110	-0.304
C13 – H22	0.287	-1.007	0.030	-0.343	0.046	-0.298
C6 – H14	0.280	-0.958	0.015	-0.327	0.044	-0.283
C6 – H15	0.280	-0.948	0.017	-0.329	0.046	-0.283
C8 – H16	0.288	-1.046	0.046	-0.347	0.043	-0.304
N2 – H17	0.349	-1.794	0.064	-0.580	0.066	-0.514
C9 – H18	0.246	-0.721	0.024	-0.257	0.038	-0.218
C9 – H19	0.259	-0.812	0.021	-0.283	0.040	-0.243
C10 – H20	0.284	-0.986	0.034	-0.340	0.047	-0.293
O1 – H24	0.372	-2.127	0.022	-0.664	0.066	-0.598
Триптамин						
C5 – H13	0.276	-0.930	0.018	-0.326	0.047	-0.279
N2 – H23	0.320	-1.359	0.054	-0.507	0.084	-0.424
H18 – H19	0.009	0.025	0.233	-0.004	0.005	0.001
C10 – H20	0.278	-0.955	0.034	-0.334	0.047	-0.286
C11 – H21	0.280	-0.972	0.031	-0.336	0.047	-0.290
C12 – H22	0.280	-0.971	0.026	-0.336	0.046	-0.289
C5 – H14	0.273	-0.909	0.019	-0.322	0.047	-0.275
C7 – H15	0.285	-1.024	0.064	-0.343	0.044	-0.299
N1 – H16	0.347	-1.826	0.051	-0.570	0.057	-0.513
C8 – H17	0.253	-0.758	0.010	-0.284	0.047	-0.237
C8 – H18	0.244	-0.693	0.014	-0.268	0.047	-0.221
C9 – H19	0.285	-1.033	0.020	-0.340	0.041	-0.299

Нейтральный

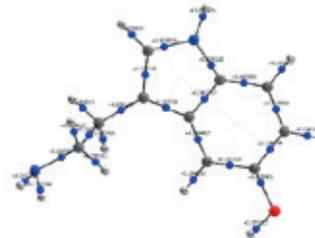


Амфетамин

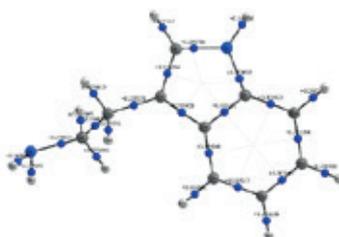
Дофамин



Норэпинефрин

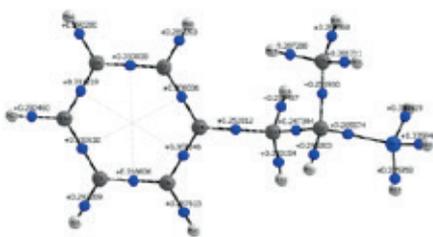


Серотонин

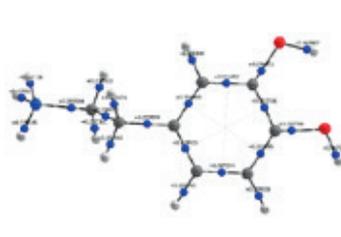


Триптамин

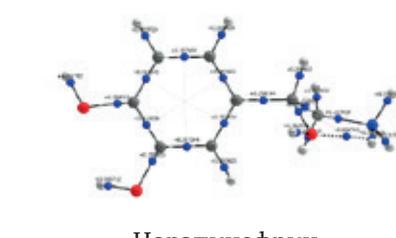
Протонированный



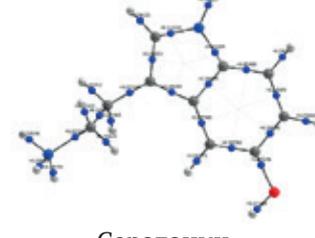
Амфетамин



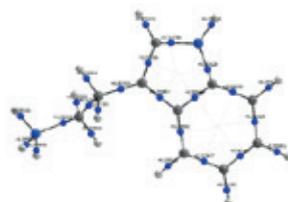
Дофамин



Норэпинефрин



Серотонин



Триптамин

Рис. 2. Электронная плотность указанных соединений

Депротонированный

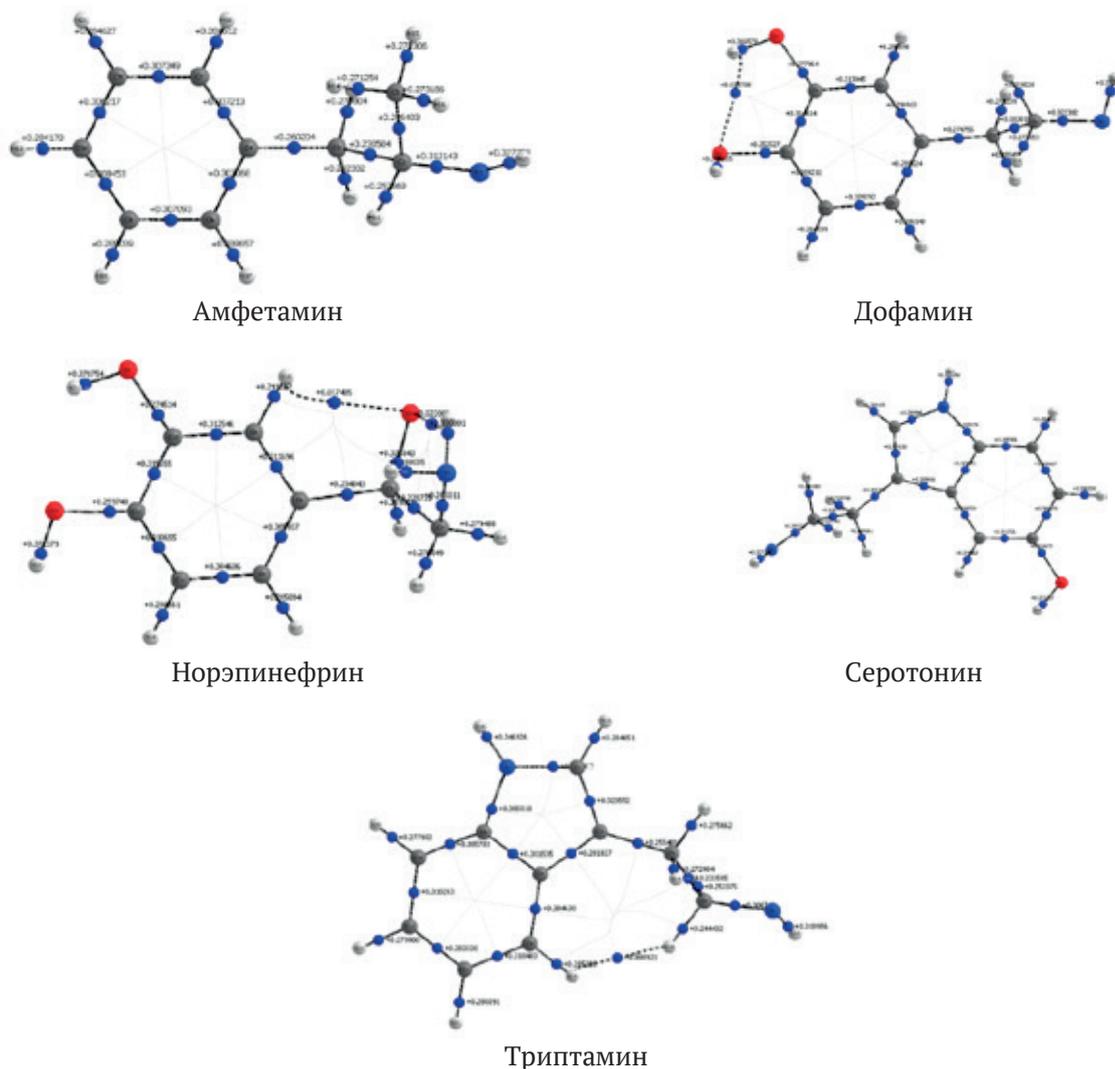


Рис. 2. Окончание

(86.71 Å²), что указывает на большой потенциал взаимодействия, в то время как триптамин обладает меньшей PSA (41.81 Å²), что свидетельствует о более ограниченном профиле взаимодействия [32]. Что касается различий в молекулярной массе, молекулярная масса норэпинефрина выше, чем у амфетамина и дофамина, что потенциально может оказывать влияние на их абсорбционные и распределительные свойства [33]. Интересно, что все соединения имеют одинаковое количество связей, способных к вращению (2) и характеризуются сравнительной гибкостью [34]. Более высокая молярная преломляющая способность, наблюдаемая в дофамине и триптаме, предполагает аттрактивное взаимодействие с полярными средами [35]. При протонировании для всех соединений характерна относительная стабильность свойств водород-

ной связи. При этом может наблюдаться незначительное снижение значения PSA и минимальные изменения молекулярной массы. Примечательно, что все измеренные значения соответствуют ожидаемым пределам для молекул, подобных лекарствам, что подчеркивает пригодность соединений для конструирования лекарственных средств. Таким образом, из этого краткого, но информативного анализа следует, что в молекулярном дизайне может быть задействован широкий спектр физико-химических свойств, обеспечивающих аттрактивные взаимодействия, а следовательно, позволяющих конструировать эффективные лекарственные препараты.

3.4. *Натуральный анализ заселенности (NBO)*

В рамках исследования проводили анализ структур Льюиса для всех соединений в нейтраль-

Таблица 2. Значения физико-химических свойств исследуемых соединений и молекул стандартного лекарственного средства

Обозначения	Амфетамин	Дофамин	Норэпинефрин	Серотонин	Триптамин	Ожидаемый предел
Доноры водородной связи (HBD)	1	3	4	2	2	< 5
Акцепторы водородных связей (HBA)	1	3	4	2	1	< 10
Площадь полярной поверхности (PSA)	26.02	66.48	86.71	62.04	41.81	< 140
Молекулярная масса	135.21	153.18	169.18	176.22	160.22	< 500
Количество связей, способных к вращению	2	2	2	2	2	< 10
Молярная преломляющая способность	43.73	42.97	44.13	52.80	50.78	40–160
Протонированный						
Доноры водородной связи (HBD)	1	3	4	3	2	< 5
Акцепторы водородных связей (HBA)	0	2	3	1	0	< 10
Площадь полярной поверхности (PSA)	3.24	43.70	63.93	39.26	19.03	< 140
Молекулярная масса	136.21	154.19	170.19	177.22	161.22	< 500
Количество связей, способных к вращению	2	2	2	2	2	< 10
Молярная преломляющая способность	44.69	43.93	45.09	53.13	51.74	40–160
Депротонированный						
Донор водородной связи (HBD)	1	3	4	3	2	< 5
Акцепторы водородных связей (HBA)	1	3	4	2	1	< 10
Площадь полярной поверхности (PSA)	26.02	64.31	171.19	62.04	41.81	< 140
Молекулярная масса	137.22	153.18	86.71	178.23	160.22	< 500
Количество связей, способных к вращению	2	0	2	2	2	< 10
Молярная преломляющая способность	43.73	45.97	44.13	52.80	50.78	40–160

ной, протонированной и депротонированной формах. Анализ проводили с применением метода B3LYP/6–311+G(d, p) и теоретических подходов, основанных на NBO-анализе, как показано в табл. 3–7. NBO-анализ – важный метод, используемый для изучения структуры Льюиса. Он дает важное представление о ряде аспектов, в том числе резонансной делокализации, порядке связей, типе гибридизации и донорно-акцепторном взаимодействии. В ходе настоящего исследования проводили всестороннее изучение соединений посредством DFT-расчетов, NBO-анализа и анализа матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка. Энергия второго порядка дает представление об энергии стабилизации, которая свидетельствует о силе делокационных взаимодействий для каждого донора NBO (i), акцептора NBO (j) и $E(2)$, связанной с делокализацией электронов между донором и акцептором [36–40].

В приведенном выше уравнении символ « qi » – количество электронов, которые занимают донорную орбиталь в молекуле, а « ϵ_i » и « ϵ_j » – диагональные элементы. « $F(i, j)$ » – элемент матрицы NBO Фока вне диагонали. Большее значение $E(2)$ означает высокий уровень взаимодействия между донорами и акцепторами электронов.

Согласно NBO-анализу, проведенному в ходе данной работы, в случае серотонина в протонированном состоянии самая высокая неподеленная пара электронов кислорода (N2) внутри карбоксильной группы подвергается делокализации по направлению к разрыхляющей молекулярной орбитали π^* связи C4 – C8 в пределах той же карбоксильной группы. В результате этого процесса возникает энергия стабилизации, равная 42.97 ккал/моль, как показано в табл. 1.

Делокационное взаимодействие между $\pi^*(C11 - C13)$ и $\pi^*(C5 - C7)$ в протонированном серотонине также существенно, а энергия стабилизации, возникшая в следствие этого процесса, равна 261.16 ккал/моль. Аналогично, в случае нейтральной молекулы норэпинефрина наблюдается взаимодействие между $\pi^*(C11 - C12)$ и $\pi^*(C8 - C10)$, а энергия стабилизации равна 256.38 ккал/моль. Исследование показало, что взаимодействия $\sigma \rightarrow \sigma^*$ имеют более низкую энергию делокализации по сравнению с взаимодействиями $\pi \rightarrow \pi^*$. По сравнению с π -связями σ -связи обладают большей электронной плотностью.

3.5. Нелинейно-оптические свойства

Нелинейно-оптические (НЛО) материалы имеют важное значение для нелинейной оп-

Таблица 3. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка в NBO амфетамина

Донор NBO (<i>i</i>)	Акцептор NBO (<i>j</i>)	<i>E</i> (2), ккал/моль	<i>E</i> (<i>j</i>)- <i>E</i> (<i>i</i>), ат.ед	<i>F</i> (<i>i</i> , <i>j</i>), ат.ед
Нейтральный				
πC 4 – C 7	π* C 6 – C 8	19.64	0.28	0.066
πC 4 – C 7	π* C 9 – C 10	21.47	0.28	0.069
πC 6 – C 8	π* C 4 – C 7	20.68	0.29	0.069
πC 6 – C 8	π* C 9 – C 10	19.62	0.28	0.067
σC 6 – H 17	σ* C 4 – C 7	3.95	1.1	0.059
σC 7 – H 18	σ* C 4 – C 6	4.01	1.09	0.059
σC 7 – H 18	σ* C 9 – C 10	3.53	1.1	0.056
πC 9 – C 10	π* C 4 – C 7	19.38	0.29	0.067
πC 9 – C 10	π* C 6 – C 8	20.76	0.28	0.068
σC 9 – H 22	σ* C 4 – C 7	3.79	1.1	0.058
Протонированный				
πC 4 – C 7	π* C 6 – C 8	19.23	0.29	0.067
πC 4 – C 7	π* C 9 – C 10	18.18	0.3	0.066
σC 5 – H 14	σ* N 1 – C 2	5.68	0.68	0.056
πC 6 – C 8	π* C 4 – C 7	21.44	0.27	0.069
πC 6 – C 8	π* C 9 – C 10	18.87	0.29	0.067
σC 6 – H 17	σ* C 4 – C 7	4.11	1.1	0.06
σC 7 – H 18	σ* C 4 – C 6	4.17	1.09	0.06
πC 9 – C 10	π* C 4 – C 7	22.53	0.27	0.069
πC 9 – C 10	π* C 6 – C 8	20.99	0.27	0.069
π* C 4 – C 7	π* C 9 – C 10	171.97	0.02	0.082
Депротонированный				
πC 4 – C 6	π* C 7 – C 9	20.47	0.26	0.066
πC 4 – C 6	π* C 8 – C 10	26.03	0.25	0.073
πC 7 – C 9	π* C 4 – C 6	18.9	0.3	0.068
πC 7 – C 9	π* C 8 – C 10	18.96	0.28	0.066
πC 8 – C 10	π* C 4 – C 6	15.76	0.3	0.063
πC 8 – C 10	π* C 7 – C 9	19.11	0.29	0.067
σC 9 – H 21	σ* C 4 – C 7	3.65	1.12	0.057
LP (2) N 1	σ* C 2 – H 11	20.35	0.48	0.092
π* C 7 – C 9	π* C 4 – C 6	196.57	0.02	0.084
π* C 8 – C 10	π* C 4 – C 6	133.51	0.02	0.08

Таблица 4. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка в NBO дофамина

Донор NBO (<i>i</i>)	Акцептор NBO (<i>j</i>)	<i>E</i> (2), ккал/моль	<i>E</i> (<i>j</i>)- <i>E</i> (<i>i</i>), ат.ед	<i>F</i> (<i>i</i> , <i>j</i>), ат.ед
1	2	3	4	5
Нейтральный				
σO 1 – H 21	σ* C 7 – C 9	5.47	1.31	0.076
πC 5 – C 8	π* C 7 – C 9	18.23	0.28	0.064
πC 5 – C 8	π* C 10 – C 11	20.8	0.27	0.068
πC 7 – C 9	π* C 5 – C 8	20.73	0.3	0.071
πC 7 – C 9	π* C 10 – C 11	19.68	0.28	0.068
σC 8 – C 10	σ* O 2 – C 11	5.08	1.02	0.064
πC 10 – C 11	π* C 5 – C 8	17.09	0.31	0.066
πC 10 – C 11	π* C 7 – C 9	18.6	0.3	0.068

Таблица 4. Окончание

1	2	3	4	5
LP (2) O 1	$\pi^* C 7 - C 9$	28.74	0.35	0.095
$\pi^* C 10 - C 11$	$\pi^* C 5 - C 8$	179.74	0.02	0.08
Протонированный				
$\sigma O 1 - H 21$	$\sigma^* C 7 - C 9$	5.64	1.3	0.077
$\sigma O 2 - H 22$	$\sigma^* C 9 - C 11$	4.29	1.27	0.067
$\pi C 5 - C 8$	$\pi^* C 7 - C 9$	17.38	0.29	0.065
$\pi C 5 - C 8$	$\pi^* C 10 - C 11$	17.4	0.29	0.065
$\pi C 7 - C 9$	$\pi^* C 5 - C 8$	20.91	0.29	0.07
$\pi C 7 - C 9$	$\pi^* C 10 - C 11$	18.74	0.29	0.066
$\sigma C 8 - C 10$	$\sigma^* O 2 - C 11$	4.88	1.05	0.064
$\pi C 10 - C 11$	$\pi^* C 5 - C 8$	19.58	0.29	0.069
$\pi C 10 - C 11$	$\pi^* C 7 - C 9$	18.85	0.29	0.067
LP (2) O 1	$\pi^* C 7 - C 9$	32.29	0.33	0.098
Депротонированный				
$\sigma N 3 - H 19$	$\sigma^* C 6 - H 14$	5.9	0.94	0.067
$\sigma C 4 - C 6$	$\sigma^* C 5 - C 7$	7.11	0.47	0.057
$\pi C 5 - C 7$	$\pi^* C 8 - C 10$	18.2	0.26	0.061
$\pi C 5 - C 7$	$\pi^* C 9 - C 11$	30.11	0.24	0.079
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 5 - C 7$	17.25	0.3	0.067
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 9 - C 11$	16.07	0.27	0.063
$\pi C 9 - C 11$	$\pi^* C 8 - C 10$	21.98	0.3	0.073
LP (2) O 1	$\pi^* C 9 - C 11$	26.91	0.35	0.095
$\pi^* C 8 - C 10$	$\pi^* C 5 - C 7$	227.99	0.01	0.082
$\pi^* C 9 - C 11$	$\pi^* C 8 - C 10$	254.9	0.01	0.079

Таблица 5. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка в NBO норэпинефрина

Донор NBO (i)	Акцептор NBO (j)	$E(2)$, ккал/моль	$E(j) - E(i)$, ат.ед	$F(i,j)$, ат.ед
1	2	3	4	5
Нейтральный				
$\sigma O 2 - H 22$	$\sigma^* C 8 - C 10$	5.43	1.31	0.076
$\pi C 6 - C 9$	$\pi^* C 8 - C 10$	18.14	0.28	0.065
$\pi C 6 - C 9$	$\pi^* C 11 - C 12$	20.41	0.27	0.068
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 6 - C 9$	21.08	0.29	0.071
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 11 - C 12$	20.66	0.28	0.069
$\sigma C 9 - C 11$	$\sigma^* O 3 - C 12$	5.03	1.02	0.064
$\pi C 11 - C 12$	$\pi^* C 8 - C 10$	17.97	0.3	0.067
LP (2) O 2	$\pi^* C 8 - C 10$	28.2	0.35	0.094
$\pi^* C 11 - C 12$	$\pi^* C 6 - C 9$	179.59	0.02	0.08
$\pi^* C 11 - C 12$	$\pi^* C 8 - C 10$	256.38	0.01	0.083
Протонированный				
$\sigma O 2 - H 22$	$\sigma^* C 8 - C 10$	5.66	1.3	0.077
$\pi C 6 - C 9$	$\pi^* C 8 - C 10$	17.55	0.29	0.065
$\pi C 6 - C 9$	$\pi^* C 11 - C 12$	16.78	0.29	0.063
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 6 - C 9$	20.33	0.28	0.069
$\pi C 8 - C 10$	$\pi^* C 11 - C 12$	18.85	0.29	0.066
$\sigma C 9 - H 17$	$\sigma^* C 6 - C 8$	4.34	1.09	0.061
$\pi C 11 - C 12$	$\pi^* C 6 - C 9$	20.31	0.29	0.07
$\pi C 11 - C 12$	$\pi^* C 8 - C 10$	18.53	0.29	0.066
LP (2) O 2	$\pi^* C 8 - C 10$	32.64	0.33	0.098
LP (2) O 3	$\pi^* C 11 - C 12$	28.84	0.35	0.096

Таблица 5. Окончание

1	2	3	4	5
Депротонированный				
σ O 2 – H 21	σ^* C 8 – C 10	5.17	1.34	0.074
π C 8 – C 10	π^* C 6 – C 9	20.78	0.3	0.071
π C 8 – C 10	π^* C 11 – C 12	22.32	0.26	0.07
σ C 9 – C 11	σ^* O 3 – C 12	5.13	0.99	0.064
LP (2) O 1	σ^* C 5 – C 6	19.19	0.55	0.093
LP (3) O 1	σ^* C 5 – H 13	16.01	0.56	0.086
LP (1) O 2	σ^* C 10 – C 12	5.71	1.15	0.073
LP (2) O 2	π^* C 8 – C 10	23.94	0.37	0.09
π^* C 8 – C 10	π^* C 6 – C 9	212.92	0.02	0.085
π^* C 11 – C 12	π^* C 8 – C 10	131.19	0.03	0.083

Таблица 6. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка в NBO серотонина

Донор NBO (i)	Акцептор NBO (j)	$E(2)$, ккал/моль	$E(j)-E(i)$, ат.ед	$F(i,j)$, ат.ед
Нейтральный				
σ C 4 – C 8	σ^* C 5 – C 10	5.02	1.27	0.071
π C 4 – C 8	π^* C 5 – C 7	16.32	0.29	0.068
π C 5 – C 7	π^* C 4 – C 8	18.11	0.28	0.065
π C 5 – C 7	π^* C 10 – C 12	17.78	0.27	0.063
π C 5 – C 7	π^* C 11 – C 13	21.14	0.27	0.069
π C 10 – C 12	π^* C 5 – C 7	18.2	0.29	0.069
π C 10 – C 12	π^* C 11 – C 13	16.1	0.29	0.062
σ C 11 – C 13	σ^* N 2 – C 7	6.15	1.16	0.075
π C 11 – C 13	π^* C 10 – C 12	19.25	0.29	0.069
LP (1) N 2	π^* C 4 – C 8	35.4	0.3	0.093
Протонированный				
σ C 5 – C 7	σ^* C 4 – C 6	5.29	1.06	0.067
π C 5 – C 7	π^* C 4 – C 8	19.79	0.26	0.064
π C 10 – C 12	π^* C 5 – C 7	19.4	0.29	0.071
π C 10 – C 12	π^* C 11 – C 13	14.93	0.3	0.06
σ C 11 – C 13	σ^* N 2 – C 7	6.27	1.15	0.076
π C 11 – C 13	π^* C 10 – C 12	20.35	0.28	0.069
LP (2) O 1	π^* C 10 – C 12	31.11	0.34	0.098
LP (1) N 2	π^* C 4 – C 8	42.97	0.28	0.099
π^* C 5 – C 7	π^* C 11 – C 13	233.04	0.01	0.082
π^* C 10 – C 12	π^* C 11 – C 13	254.27	0.01	0.082
Депротонированный				
σ C 4 – C 8	σ^* C 5 – C 10	5.29	1.25	0.073
π C 5 – C 7	π^* C 4 – C 8	17.65	0.29	0.066
π C 5 – C 7	π^* C 10 – C 12	18.89	0.26	0.063
π C 5 – C 7	π^* C 11 – C 13	24.39	0.25	0.07
σ C 6 – H 15	σ^* C 4 – C 8	5.06	1.05	0.065
π C 10 – C 12	π^* C 11 – C 13	16.24	0.28	0.063
π C 11 – C 13	π^* C 10 – C 12	19.18	0.29	0.069
LP (1) N 2	π^* C 5 – C 7	31.23	0.3	0.091
π^* C 5 – C 7	π^* C 4 – C 8	111.28	0.02	0.067
π^* C 11 – C 13	π^* C 5 – C 7	261.16	0.02	0.083

Таблица 7. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка в NBO триптамина

Донор NBO (i)	Акцептор NBO (j)	$E(2)$, ккал/моль	$E(j)-E(i)$, ат.ед	$F(i,j)$, ат.ед
Нейтральный				
s C 4 – C 6	s* C 3 – C 5	4.43	1.1	0.063
p C 4 – C 6	p* C 3 – C 7	18.35	0.28	0.065
p C 4 – C 6	p* C 9 – C 11	19.82	0.28	0.068
p C 4 – C 6	p* C 10 – C 12	19.01	0.27	0.065
s C 5 – H 13	s* C 3 – C 4	4.86	1.02	0.063
p C 9 – C 11	p* C 4 – C 6	16.63	0.28	0.065
p C 9 – C 11	p* C 10 – C 12	19.45	0.28	0.067
p C 10 – C 12	p* C 4 – C 6	18.9	0.28	0.069
p C 10 – C 12	p* C 9 – C 11	17.12	0.29	0.064
LP (1)N 1	p* C 4 – C 6	35.26	0.3	0.094
Протонированный				
s C 4 – C 6	s* C 3 – C 5	5.16	1.06	0.066
p C 4 – C 6	p* C 3 – C 7	19.81	0.26	0.065
p C 4 – C 6	p* C 9 – C 11	18.58	0.28	0.066
p C 9 – C 11	p* C 10 – C 12	18.24	0.29	0.066
s C 10 – C 12	s* N 1 – C 6	6.36	1.14	0.076
p C 10 – C 12	p* C 4 – C 6	20.46	0.27	0.07
p C 10 – C 12	p* C 9 – C 11	18.7	0.28	0.065
LP (1)N 1	p* C 3 – C 7	41.22	0.28	0.098
p* C 4 – C 6	p* C 9 – C 11	249.47	0.01	0.079
p* C 4 – C 6	p* C 10 – C 12	207.04	0.02	0.081
Депротонированный				
p C 3 – C 7	p* C 4 – C 9	13.95	0.31	0.061
p C 4 – C 9	p* C 3 – C 7	10.81	0.31	0.052
p C 4 – C 9	p* C 6 – C 10	13.27	0.3	0.057
p C 4 – C 9	p* C 11 – C 12	12.49	0.28	0.053
p C 6 – C 10	p* C 11 – C 12	11.52	0.3	0.053
p C 11 – C 12	p* C 6 – C 10	8.44	0.31	0.047
LP (1)N 1	p* C 6 – C 10	16.18	0.38	0.072
LP (2)N 2	s* C 8 – H 18	9.75	0.6	0.072
p* C 6 – C 10	p* C 4 – C 9	115.66	0.02	0.073
p* C 11 – C 12	p* C 6 – C 10	85.65	0.01	0.061

тики, в частности, вследствие их применения в информационных технологиях и промышленности. Первый статический анализ выполняли в геометрии, оптимизированной с использованием метода B3LYP/6-311G++(d,p). Исходная статическая гиперполяризуемость представлена в виде трехмерного тензора с рангом три, который математически можно представить матрицей $3 \times 3 \times 3$. Общий статический дипольный момент, среднюю поляризуемость и исходную статическую гиперполяризуемость можно получить с помощью уравнений, содержащих компонент x , y и z [38, 41].

Высокое значение конкретного компонента индексов поляризуемости и гиперполяризуемо-

сти указывает на значительную делокализацию заряда в одном или нескольких конкретных направлениях [42, 43]. Рассчитанные общий молекулярный дипольный момент, средняя поляризуемость и первая гиперполяризуемость указанных соединений приведены в табл. 8.

Поляризуемость и гиперполяризуемость, полученные при помощи GAUSSIAN 09, первоначально были представлены в атомных единицах (ат.ед.). Эти значения были переведены в электростатические единицы (эл.ст.ед.) для простоты сравнения и интерпретации. Для поляризуемости 1 ат.ед. равна $0.1482 \cdot 10^{-24}$ эл.ст.ед., а для гиперполяризуемости 1 ат.ед. равна $8.6393 \cdot 10^{-35}$ эл.ст.ед.

Таблица 8. НЛО параметры для всех соединений

Параметры	Нейтральный	Протонированный	Депротонированный	Нейтральный	Протонированный	Депротонированный
1	2	3	4	5	6	7
Амфетамин			Дофамин			
μ_t	1.26	11.90	9.25	2.86	14.82	12.42
α_{xx}	-57.96	-2.26	-106.59	-58.06	30.59	-131.00
α_{yy}	-56.53	-50.44	-65.72	-60.58	-55.79	-70.20
α_{zz}	-62.99	57.11	-69.70	-68.66	-62.17	-70.06
α_t	-59.16	1.47	-80.67	-62.43	-29.13	-90.42
$\alpha(esu) * 10^{-24}$	-8.77	0.22	-11.96	-9.25	-4.32	-13.40
β_{xxx}	0.97	165.11	-121.75	76.32	-293.07	-314.64
β_{xyy}	3.67	11.87	11.87	7.37	-0.96	-4.65
β_{xzz}	7.24	22.15	-5.74	10.86	-16.95	-31.93
β_x	11.88	199.13	-115.62	94.54	-310.98	-351.22
β_{yyy}	-4.21	-5.31	0.89	-9.86	-8.35	-6.61
β_{xxy}	-13.78	-19.99	20.46	-21.18	6.97	10.76
β_{yzz}	-0.83	0.11	0.13	2.91	5.32	0.49
β_y	-18.83	-25.19	21.48	-28.13	3.94	4.65
β_{zzz}	0.34	0.85	-1.72	-2.77	-9.10	7.08
β_{xxz}	21.92	2.49	30.89	28.10	-38.04	-25.57
β_{yyz}	-2.49	-1.12	-2.19	-2.62	-3.70	1.97
β_z	19.76	2.22	26.99	22.71	-50.84	-16.52
$\beta_0(esu) * 10^{-33}$	29.77	200.73	120.66	101.22	315.13	351.64
Норэпинефрин			Серотонин			
μ_t	4.37	11.51	10.82	1.10	16.41	12.51
α_{xx}	-48.16	11.56	-102.27	-84.18	-1.57	-155.02
α_{yy}	-68.01	-61.36	-78.14	-56.30	-44.08	-74.40
α_{zz}	-72.25	-62.33	-82.33	-78.32	-74.52	-83.09
α_t	-62.80	-37.38	-87.58	-72.93	-40.06	-104.17
$\alpha(esu) * 10^{-24}$	-9.31	-5.54	-12.98	-10.81	-5.94	-15.44
β_{xxx}	1.81	188.37	-141.20	27.98	-311.06	264.60
β_{xyy}	-9.96	-1.25	-23.60	-12.03	-37.53	38.08
β_{xzz}	6.77	27.16	-32.30	-9.79	-21.39	4.74
β_x	-1.39	214.28	-197.10	6.17	-369.98	307.42
β_{yyy}	-7.85	6.67	-7.18	4.00	-6.17	15.89
β_{xxy}	-33.69	7.75	-29.43	5.65	-75.10	98.86
β_{yzz}	3.40	-8.23	3.11	-8.20	-12.22	-3.66
β_y	-38.14	6.19	-33.50	1.45	-93.49	111.10
β_{zzz}	9.01	7.39	0.64	2.28	5.37	-0.97
β_{xxz}	23.32	-54.05	-10.11	18.24	28.03	3.51

Таблица 8. Окончание

1	2	3	4	5	6	7
β_{yyz}	0.43	-2.69	7.69	-0.58	0.87	3.37
β_z	32.77	-49.35	-1.78	19.94	34.28	5.92
$\beta_0 (esu) * 10^{-33}$	50.34	219.98	199.93	20.92	383.15	326.93
Триптамин						
μ_t	1.35	14.48	11.70			
α_{xx}	-70.12	10.12	-134.08			
α_{yy}	-57.78	-49.61	-76.20			
α_{zz}	-73.26	-69.73	-77.43			
α_t	-67.05	-36.41	-95.90			
$\alpha (esu) * 10^{-24}$	-9.94	-5.40	-14.21			
β_{xxx}	30.27	-285.98	-231.75			
β_{xyy}	-0.31	-11.74	-20.72			
β_{xzz}	-15.30	-26.16	1.77			
β_x	14.67	-323.88	-250.69			
β_{yyy}	24.41	19.17	14.72			
β_{xxy}	-16.25	-52.43	67.38			
β_{yzz}	-0.27	-2.65	3.40			
β_y	7.88	-35.92	85.50			
β_{zzz}	3.01	5.81	-0.35			
β_{xxz}	17.98	28.07	-9.63			
β_{yyz}	1.67	3.63	-8.61			
β_z	22.67	37.51	-18.59			
$\beta_0 (esu) * 10^{-33}$	-70.12	10.12	-134.08			

Как видно из табл. 8, вычисленные значения дипольного момента для исследуемых соединений, как в протонированном, так и в депротонированном состояниях, выше, чем дипольный момент мочевины, который равен 1.3732 Д. При исследовании нелинейно-оптических (НЛО) свойств молекулярных систем мочевины часто используется в качестве модельной молекулы, поскольку ее нелинейно-оптические свойства были хорошо описаны. Поэтому ее часто используют в сравнительных исследованиях в качестве ориентира.

Значения поляризуемости рассчитывали для всех соединений в нейтральном, протонированном и депротонированном состояниях. Данные значения представлены в табл. 8. Из полученных данных следует, что в депротонированном состоянии поляризуемость ниже, чем в протонированном и нейтральном состоянии соответствующего соединения.

В контексте нелинейно-оптической (НЛО) системы большое значение имеет определение размера молекул. Установлено, что размер депротонированных молекул дофамина и протонированного серотонина относительно выше, чем у мочевины. Значение β мочевины равно $343.272 \cdot 10^{-33}$ эл.ст.ед. Однако результаты исследования показывают, что исходное значение гиперполяризуемости остальных соединений ниже значения гиперполяризуемости мочевины. Таким образом, депротонированный дофамин и протонированный серотонин перспективны для использования в нелинейно-оптических (НЛО) системах.

3.6. Квантово-химические параметры и молекулярные орбитали (МО)

В табл. 9 представлен подробный обзор квантово-химических параметров амфетамина, до-

Таблица 9. Квантово-химические параметры указанных соединений

Параметры	Нейтральный	Протонированный	Депротонированный
1	2	3	4
Амфетамин			
НОМО, (эВ)	-6.304	-9.798	1.868
LUMO, (эВ)	0.049	-4.235	3.585
Энергия ионизации, (эВ)	6.304	9.798	-1.868
Сродство к электрону, (эВ)	-0.049	4.235	-3.585
Ширина запрещенной зоны, (эВ)	6.353	5.563	1.717
Жесткость, (эВ)	3.177	2.782	0.859
Мягкость, (эВ) ⁻¹	0.157	0.180	0.582
Электроотрицательность, (эВ)	3.128	7.017	-2.727
Химический потенциал, (эВ)	-3.128	-7.017	2.727
Электрофильность, (эВ)	1.540	8.850	4.330
Нуклеофильность, (эВ) ⁻¹	0.650	0.113	0.231
Дативное взаимодействие, (эВ)	-0.794	-0.695	-0.215
Перенос электронов	0.985	2.523	-3.176
Полная энергия, (ат.ед.)	-405.559	-405.936	-404.895
Дофамин			
НОМО, (эВ)	-5.522	1.492	1.492
LUMO, (эВ)	0.173	3.653	3.653
Энергия ионизации, (эВ)	5.522	-1.492	-1.492
Сродство к электрону, (эВ)	-0.173	-3.653	-3.653
Ширина запрещенной зоны, (эВ)	5.695	2.161	2.161
Жесткость, (эВ)	2.848	1.081	1.081
Мягкость, (эВ) ⁻¹	0.176	0.463	0.463
Электроотрицательность, (эВ)	2.675	-2.573	-2.573
Химический потенциал, (эВ)	-2.675	2.573	2.573
Электрофильность, (эВ)	1.256	3.062	3.062
Нуклеофильность, (эВ) ⁻¹	0.796	0.327	0.327
Дативное взаимодействие, (эВ)	-0.712	-0.270	-0.270
Перенос электронов	0.939	-2.381	-2.381
Полная энергия, (ат.ед.)	-516.681	-515.018	-515.017
Норэпинефрин			
НОМО, (эВ)	-5.45	-8.761	0.25
LUMO, (эВ)	-0.313	-3.903	3.972
Энергия ионизации, (эВ)	5.450	8.761	-0.250
Сродство к электрону, (эВ)	0.313	3.903	-3.972
Ширина запрещенной зоны, (эВ)	5.137	4.858	3.722
Жесткость, (эВ)	2.569	2.429	1.861
Мягкость, (эВ) ⁻¹	0.195	0.206	0.269
Электроотрицательность, (эВ)	2.882	6.332	-2.111
Химический потенциал, (эВ)	-2.882	-6.332	2.111
Электрофильность, (эВ)	1.616	8.253	1.197
Нуклеофильность, (эВ) ⁻¹	0.619	0.121	0.835
Дативное взаимодействие, (эВ)	-0.642	-0.607	-0.465
Перенос электронов	1.122	2.607	-1.134
Полная энергия, (ат.ед.)	-591.899	-592.282	-591.286
Серотонин			
НОМО, (эВ)	-5.184	-8.095	1.902
LUMO, (эВ)	-0.125	-4.355	3.005
Энергия ионизации, (эВ)	5.184	8.095	-1.902

Таблица 9. Окончание

1	2	3	4
Сродство к электрону, (эВ)	0.125	4.355	-3.005
Ширина запрещенной зоны, (эВ)	5.059	3.740	1.103
Жесткость, (эВ)	2.530	1.870	0.552
Мягкость, (эВ) ⁻¹	0.198	0.267	0.907
Электроотрицательность, (эВ)	2.655	6.225	-2.454
Химический потенциал, (эВ)	-2.655	-6.225	2.454
Электрофильность, (эВ)	1.393	10.361	5.458
Нуклеофильность, (эВ) ⁻¹	0.718	0.097	0.183
Дативное взаимодействие, (эВ)	-0.632	-0.468	-0.138
Перенос электронов	1.049	3.329	-4.449
Полная энергия, (ат.ед.)	-573.030	-573.460	-572.361
Триптамин			
НОМО, (эВ)	-5.284	-8.41	2.122
LUMO, (эВ)	-0.086	-4.343	3.14
Энергия ионизации, (эВ)	5.284	8.410	-2.122
Сродство к электрону, (эВ)	0.086	4.343	-3.140
Ширина запрещенной зоны, (эВ)	5.198	4.067	1.018
Жесткость, (эВ)	2.599	2.034	0.509
Мягкость, (эВ) ⁻¹	0.192	0.246	0.982
Электроотрицательность, (эВ)	2.685	6.377	-2.631
Химический потенциал, (эВ)	-2.685	-6.377	2.631
Электрофильность, (эВ)	1.387	9.997	6.800
Нуклеофильность, (эВ) ⁻¹	0.721	0.100	0.147
Дативное взаимодействие, (эВ)	-0.650	-0.508	-0.127
Перенос электронов	1.033	3.136	-5.169
Полная энергия, (ат.ед.)	-497.713	-498.190	-497.140

фамина, норэпинефрина, серотонина и триптамина в нейтральном, протонированном и депротонированном состояниях. Эти параметры представляют ценную информацию об электронных свойствах, реакционной способности и стабильности соединений. Каждый из параметров является решающими при оценке потенциала соединений при использовании в качестве лекарственных средств [44, 45].

Изучение энергий высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) позволяет получить важную информацию о потенциале ионизации и сродстве к электрону исследуемых соединений [46]. Например, энергия НОМО амфетамина в нейтральном состоянии равна -6.304 эВ, что указывает на способность отдавать электроны, в то время как энергия LUMO равна 0.049 эВ, что предполагает более низкую способность принимать электроны. Аналогичные тенденции наблюдаются и у других соединений, например у триптамина.

Ширина запрещенной зоны, которая представляет собой разницу между энергиями НОМО

и LUMO, указывает на стабильность соединений и их способность к электронным переходам [47]. Важно отметить, что значения ширины запрещенной зоны для всех соединений находятся в пределах ожидаемого предела, что свидетельствует об их потенциальной стабильности и реакционной способности. Например, ширина запрещенной зоны норэпинефрина в нейтральном состоянии равна 5.137 эВ, что указывает на его способность к электронным переходам и реакционную способность.

Что касается жесткости, меры устойчивости молекулы к добавлению или удалению электронов, ее значения варьируются от 0.509 эВ (триптамин) до 3.177 эВ (амфетамин). Эти значения указывают на способность соединений сохранять стабильность во время химических взаимодействий. Электроотрицательность, величина которой характеризует способность атома притягивать к себе электроны, дает представление о полярности и реакционной способности [48, 49]. Электроотрицательность дофамина составляет 2.675 эВ, что соответствует ожиданиям и свидетельствует о его способности притягивать электроны.

Сравнение значений параметров соединений с ожидаемыми пределами показало их пригодность для использования в конструировании лекарственных препаратов. Значения энергии ионизации в пределах ожидаемых пределов указывает, что они могут выступать в качестве доноров электронов и участвовать в химических реакциях. Энергия переноса электронов также свидетельствует о способности соединений выступать в качестве доноров или акцепторов электронов во время реакций, Например, значение этого параметра для амфетамина равно 0.985 в нейтральном состоянии.

Молекулярные орбитали (МО) (рис. 3–7), в частности НОМО и LUMO, имеют решающее значение для понимания электронного строения и реакционной способности молекул. Программный пакет Gaussian позволяет визуализировать эти МО при помощи различных символов и цветов, используемых для обозначения волновой функции и электронной плотности орбитали. НОМО соответствует области высокой электронной плотности, в которой происходит отдача или перенос электронов, что указывает на нуклеофильную реакционную способность. LUMO соответствует области низкой

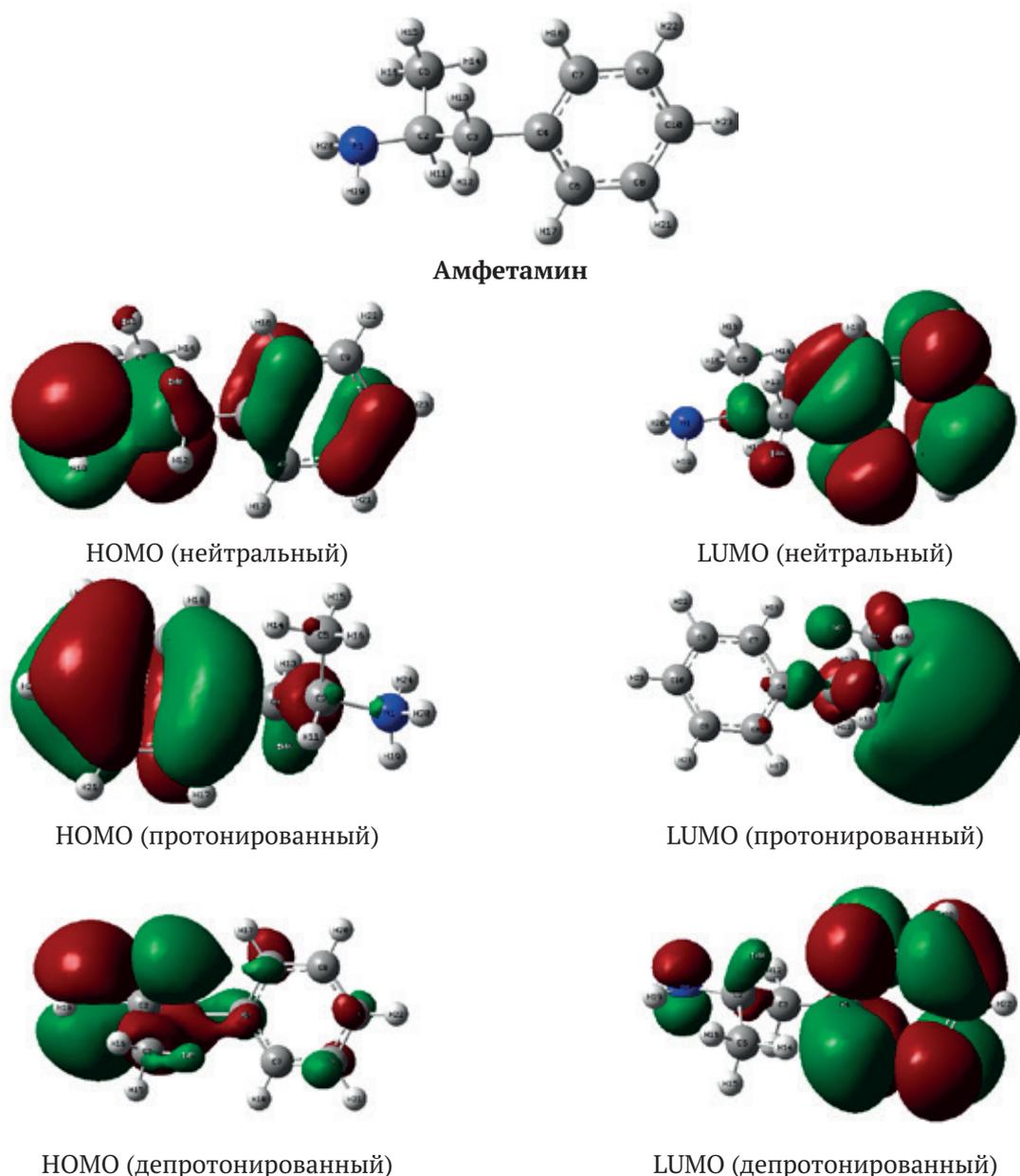


Рис. 3. Оптимизированные структуры, энергии НОМО и LUMO для соединений в нейтральном, протонированном, депротонированном состоянии

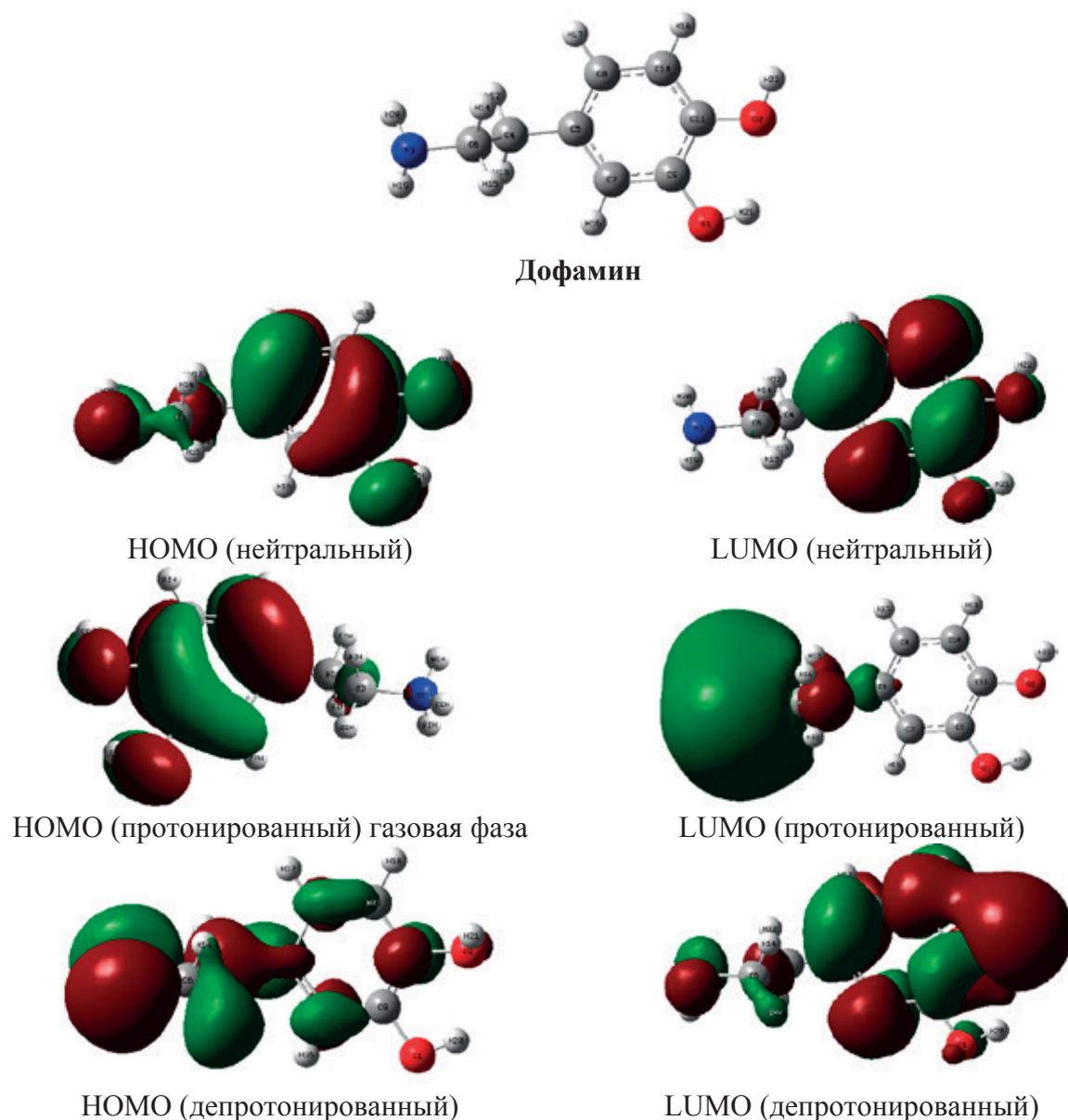


Рис. 4. Оптимизированные структуры, энергии НОМО и LUMO для соединений в нейтральном, протонированном, депротонированном состоянии

электронной плотности, в которой электроны принимаются, что свидетельствует о электрофильной реакционной способности [50–53]. Протонирование и депротонирование – процессы, в которых молекула получает или теряет протон (H⁺) соответственно. Это приводит к изменению заряда, формы и реакционной способности молекулы, а также МО, которые являются областями распределения электронов в молекуле.

Например, квантово-химические параметры, приведенные в табл. 9, свидетельствуют о влиянии протонирования и депротонирования на электронные свойства амфетамина. Про-

тонирование переносит НОМО и LUMO на более низкие энергетические уровни (с -6.304 на -9.798 эВ и с 0.049 на -4.235 эВ соответственно), что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (с 6.353 на 5.563 эВ). Депротонирование, напротив, переносит НОМО и LUMO на более высокие энергетические уровни (с -6.304 на 1.868 эВ и с 0.049 на 3.585 эВ соответственно), что сужает ширину запрещенной зоны (с 6.353 до 1.717 эВ). Эти изменения подчеркивают, что протонирование и депротонирование влияют на реакционную способность и электронодонорные или акцепторные свойства амфетамина. Аналогичные энергетические сдвиги наблю-

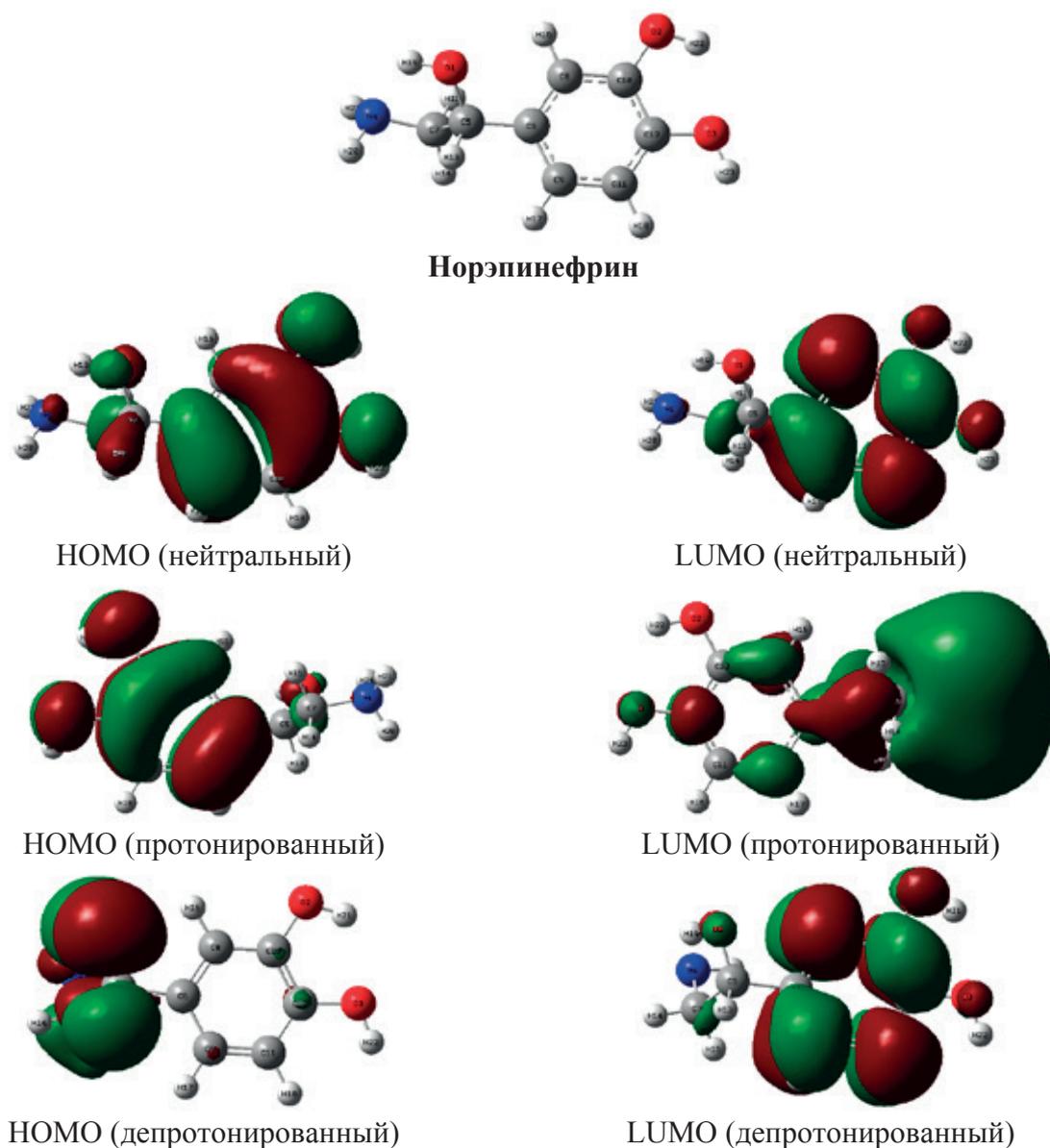


Рис. 5. Оптимизированные структуры, энергии НОМО и LUMO для соединений в нейтральном, протонированном, депротонированном состоянии

даются у дофамина, норэпинефрина, серотонина и триптамина.

На рис. 3 показано, как протонирование и депротонирование меняют форму и размер долей НОМО и LUMO амфетамина. Например, в протонированной форме атом азота имеет положительный заряд и меньшую долю в НОМО, в то время как в депротонированной форме атом азота имеет отрицательный заряд и большую долю в LUMO. Электронная плотность более выражена в областях с большими долями, одинаковыми по знаку. Например, в НОМО амфетамина электронная плотность концентрируется на атоме азота и атомах углерода с двойной

связью. И, наоборот, в LUMO амфетамина электронная плотность в основном концентрируется на атомах углерода с двойной связью в бензольном кольце. Области с меньшими или противоположными по знаку долями имеют более низкую электронную плотность.

4. Заключение

В данной работе исследовали реакционную способность, электронные характеристики и молекулярные взаимодействия пяти различных форм нейромедиаторов в депротонированной, протонированной и нейтральной формах. Анализ структурных, энергетических и оптических

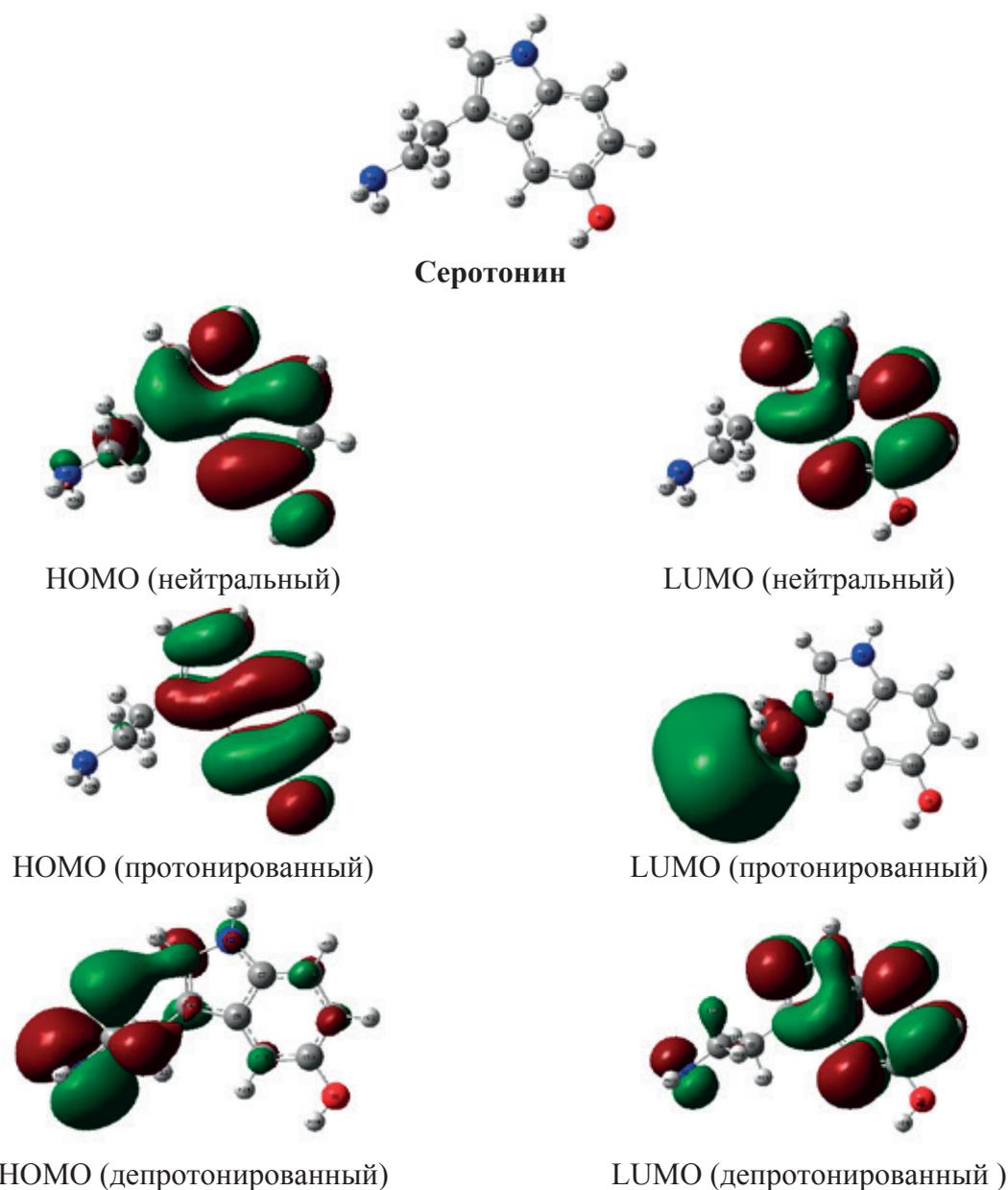


Рис. 6. Оптимизированные структуры, энергии НОМО и LUMO для соединений в нейтральном, протонированном, депротонированном состоянии

характеристик проводился с использованием различных квантово-химических методов. В состоянии протонирования для этих соединений характерны слабые межмолекулярные силы и водородные связи. Показано, что анализ структур Льюиса и NBO-анализ являются эффективными инструментами, позволяющими проследить за резонансом и перемещением электронов. Обнаружено, что добавление или удаление протонов приводит к изменениям в молекулярных орбиталях и ширине запрещенной зоны соединений, что потенциально влияет на протекание реакции. Также установлено, что нелиней-

но-оптические свойства соединений изменяются в зависимости от индекса поляризуемости и гиперполяризуемости. Следовательно, данные соединения можно использовать в оптических устройствах. Результаты исследования позволили получить данные о молекулярных механизмах и функциях этих нейромедиаторов в мозге и предложить новые способы их применения в нанотехнологиях.

Вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

Триптамин

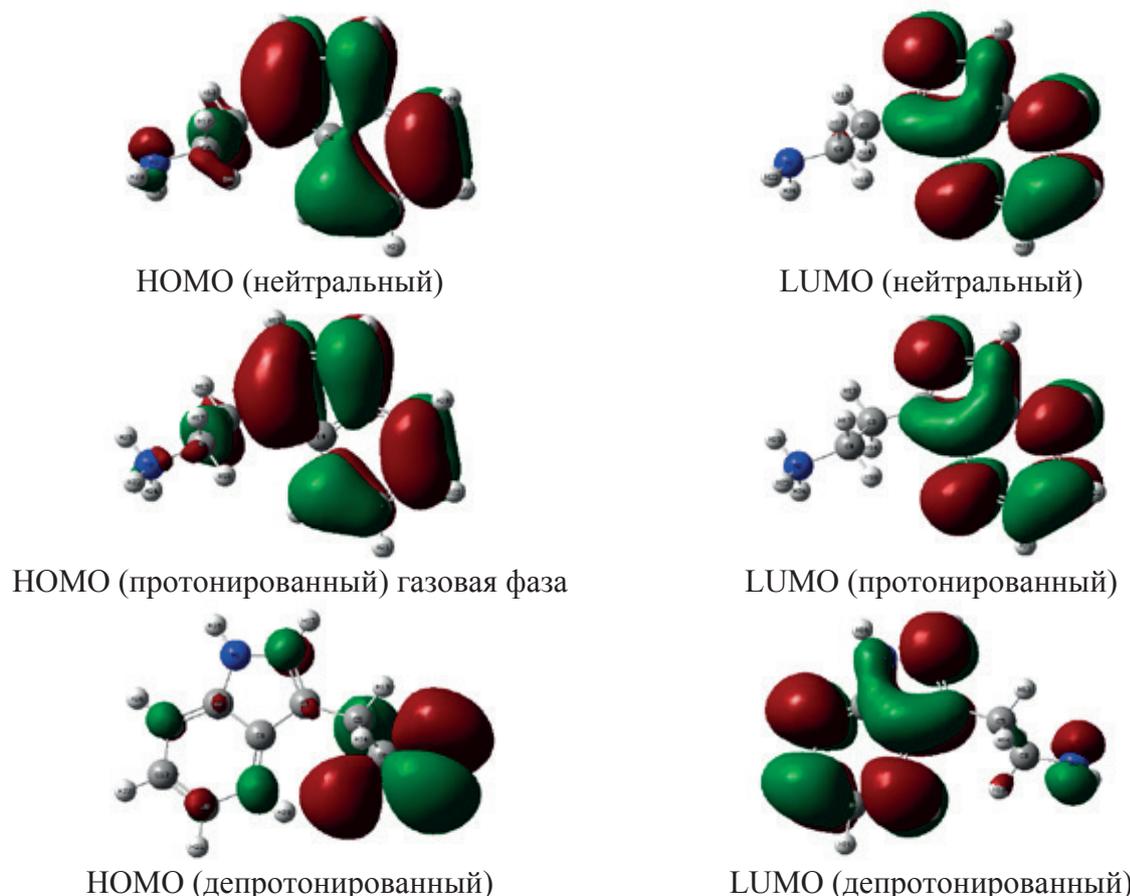


Рис. 7. Оптимизированные структуры, энергии НОМО и LUMO для соединений в нейтральном, протонированном, депротонированном состоянии

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. Fleckenstein A. E., Volz T. J., Riddle E. L., Gibb J. W., Hanson G. R. New insights into the mechanism of action of amphetamines. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*. 2007;47: 681–698. <https://doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.47.120505.105140>
2. Sulzer D., Sonders M. S., Poulsen N. W., Galli A. Mechanisms of neurotransmitter release by amphetamines: a review. *Progress in Neurobiology*. 2005;75: 406–433. <https://doi.org/10.1016/j.pneurobio.2005.04.003>
3. Kahlig K. M., Binda F., Khoshbouei H., ... Galli A. Amphetamine induces dopamine efflux through a dopamine transporter channel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005;102: 3495–3500. <https://doi.org/10.1073/pnas.0407737102>

4. Gatley S. J., Pan D., Chen R., Chaturvedi G., Ding Y.-S. Affinities of methylphenidate derivatives for dopamine, norepinephrine and serotonin transporters. *Life Sciences*. 1996;58: PL231–PL239. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(96\)00052-5](https://doi.org/10.1016/0024-3205(96)00052-5)
5. Jones R. S. G. Tryptamine: a neuromodulator or neurotransmitter in mammalian brain? *Progress in Neurobiology*. 1982;19: 117–139. [https://doi.org/10.1016/0301-0082\(82\)90023-5](https://doi.org/10.1016/0301-0082(82)90023-5)
6. Hobza P., Rezac J. Introduction: noncovalent interactions. *Chemical Reviews*. 2016;116: 4911–4912. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00247>
7. Lu T., Chen Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems. *Journal of Computational Chemistry*. 2022;43: 539–555. <https://doi.org/10.1002/jcc.26812>
8. Raffa R. B., Stagliano G. W., Spencer S. D. Protonation effect on drug affinity. *European Journal of Pharmacology*. 2004;483: 323–324. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2003.10.019>
9. Saleh G., Gatti C., Presti L. L. Non-covalent interaction via the reduced density gradient:

- Independent atom model vs experimental multipolar electron densities. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012;998: 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.014>
10. Parameswari A. R., Rajalakshmi G., Kumaradhas P. A combined molecular docking and charge density analysis is a new approach for medicinal research to understand drug–receptor interaction: Curcumin–AChE model. *Chemico-Biological Interactions*. 2015;225: 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2014.09.011>
11. Destro R., Soave R., Barzaghi M., Lo Presti L. Progress in the understanding of drug–receptor interactions. Part 1: experimental charge-density study of an angiotensin II receptor antagonist (C₃₀H₃₀N₆O₃S) at T = 17 K. *Chemistry – A European Journal*. 2005;11: 4621–4634. <https://doi.org/10.1002/chem.200400964>
12. Oliveira V. P., Marcial B. L., Machado F. B., Kraka E. Metal–halogen bonding seen through the eyes of vibrational spectroscopy. *Materials*. 2019;13: 55. <https://doi.org/10.3390/ma13010055>
13. Chandola P., Dwivedi J., Jamali M. C. Non-linear optical activity and biological evaluation of organic compounds by experimental and theoretical techniques. *European Chemical Bulletin*. 2023;12(4): 19608–19619. <https://doi.org/10.48047/ecb/2023.12.si4.1741>
14. Bhattacharya P. *Nonlinear optical probes for organic field effect transistors and halide perovskites*. Thesis. University of Missouri–Columbia: 2023, 142 p. Available at: <https://hdl.handle.net/10355/96071>
15. Mamad D. M., Rasul H. H., Awla A. H., Omer R. A. Insight into corrosion inhibition efficiency of imidazole-based molecules: a quantum chemical study. *Doklady Physical Chemistry*. 2023;511(2): 125–133. <https://doi.org/10.1134/s0012501623600043>
16. Rasul H. H., Mamad D. M., Azeez Y. H., Omer R. A., Omer K. A. Theoretical investigation on corrosion inhibition efficiency of some amino acid compounds *Computational and Theoretical Chemistry*. 2023;1225: 114177. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114177>
17. Parlak A. E., Omar R. A., Koparir P., Salih M. I. Experimental, DFT and theoretical corrosion study for 4-(((4-ethyl-5-(thiophen-2-yl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-yl) thio) methyl)-7, 8-dimethyl-2H-chromen-2-one. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022;15: 104088. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104088>
18. Steinmann S. N., Corminboeuf C. Exploring the limits of density functional approximations for interaction energies of molecular precursors to organic electronics. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012;8: 4305–4316. <https://doi.org/10.1021/ct300657h>
19. Anwar Omar R., Koparir P., Koparir M., Safin D. A. A novel cyclobutane-derived thiazole–thiourea hybrid with a potency against COVID-19 and tick-borne encephalitis: synthesis, characterization, and computational analysis. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2023;45(1): 120–137. <https://doi.org/10.1080/17415993.2023.2260918>
20. Mamad D. M., Omer R. A., Othman K. A. Quantum chemical analysis of amino acids as anti-corrosion agents *Corrosion Reviews*. 2023;41(6), 703–717. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2023-0031>
21. Boukabcha N., Benmohammed A., Belhachemi M. H. M., ... Djafri A. Spectral investigation, TD-DFT study, Hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, HOMO-LUMO, chemical reactivity and NLO properties of 1-(4-fluorobenzyl)-5-bromolindolin-2,3-dione. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1285: 135492. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135492>
22. Omer R. A., Koparir P., Ahmed L. O. Characterization and inhibitor activity of two newly synthesized thiazole. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2022;8: 28. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00625-1>
23. Saidj M., Djafri A., Rahmani R., ... Chouaih A. Molecular structure, experimental and theoretical vibrational spectroscopy, (HOMO-LUMO, NBO) investigation, (RDG, AIM) analysis, (MEP, NLO) study and molecular docking of Ethyl-2-[[4-Ethyl-5-(Quinolin-8-yloxyMethyl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl] Sulfanyl] acetate. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2023;43: 2152–2176. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2039238>
24. Omar R. A., Koparir P., Sarac K., Koparir M., Safin D. A. A novel coumarin-triazole-thiophene hybrid: synthesis, characterization, ADMET prediction, molecular docking and molecular dynamics studies with a series of SARS-CoV-2 proteins. *Journal of Chemical Sciences*. 2023;135(1): 6. <https://doi.org/10.1007/s12039-022-02127-0>
25. Tang L., Zhu W. Computational design of high energy RDX-based derivatives: property prediction, intermolecular interactions, and decomposition mechanisms. *Molecules*. 2021;26(23): 7199. <https://doi.org/10.3390/molecules26237199>
26. Jumabaev A., Holikulov U., Hushvaktov H., Issaoui N., Absanov A. Intermolecular interactions in ethanol solution of OABA: Raman, FTIR, DFT, M062X, MEP, NBO, FMO, AIM, NCI, RDG analysis. *Journal of Molecular Liquids*. 2023;377: 121552. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121552>
27. Bader R. F., Definition of molecular structure: by choice or by appeal to observation? *The Journal of Physical Chemistry A*. 2010;114: 7431–7444. <https://doi.org/10.1021/jp102748b>
28. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;122: 11154–11161. <https://doi.org/10.1021/ja0017864>

29. Omer R. A., Koparir P., Ahmed L. Theoretical determination of corrosion inhibitor activities of 4-allyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiothione tautomerism. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*. 2022;29: 75–81. <https://doi.org/10.56042/ijct.v29i1.51231>
30. Omer R., Koparir P., Koparir M., Rashid R., Ahmed L., Hama J. Synthesis, characterization and DFT study of 1-(3-Mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-((4-phenyl-5-(thiophen-2-yl)-4H-1, 2, 4-triazol-3-yl)thio)ethan-1-one. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58: 1077–1089. <https://doi.org/10.1134/s2070205122050185>
31. Sandhu B., McLean A., Sinha A. S., ...Aakeröy C. B. Evaluating competing intermolecular interactions through molecular electrostatic potentials and hydrogen-bond propensities. *Crystal Growth & Design*. 2018;18: 466–478. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01458>
32. Clark D. E. What has polar surface area ever done for drug discovery? *Future Medicinal Chemistry*. 2011;3: 469–484. <https://doi.org/10.4155/fmc.11.1>
33. Lipinski C. A. Drug-like properties and the causes of poor solubility and poor permeability. *Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*. 2000;44: 235–249. [https://doi.org/10.1016/s1056-8719\(00\)00107-6](https://doi.org/10.1016/s1056-8719(00)00107-6)
34. Jain A. N. Surflex: fully automatic flexible molecular docking using a molecular similarity-based search engine. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2003;46: 499–511. <https://doi.org/10.1021/jm020406h>
35. Silberstein L. L. Molecular refractivity and atomic interaction. II. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1917;3(198): 521–533. <https://doi.org/10.1080/14786440608635666>
36. Ranjith P., Ignatious A., Panicker C. Y., ... Anto P. Spectroscopic investigations, DFT calculations, molecular docking and MD simulations of 3-[(4-Carboxyphenyl) carbamoyl]-4-hydroxy-2-oxo-1, 2-dihydroxy quinoline-6-carboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1264: 133315. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133315>
37. Sumathi D., Thanikachalam V., Bharanidharan S., Saleem H., Babu N. R. Vibrational spectroscopy (FT-IR, FT-Raman and UV) studies of E-[1-Methyl-2, 6-diphenyl-3-(propan-2-yl) piperidin-4-ylidene] amino 3-methylbenzoate] using DFT method. *International Journal of Scientific Reseach*. 2016;5(3): 694–713. Available at: [https://www.worldwidejournals.com/international-journal-of-scientific-research-\(IJSR\)/fileview.php?val=March_2016_1492757409_217.pdf](https://www.worldwidejournals.com/international-journal-of-scientific-research-(IJSR)/fileview.php?val=March_2016_1492757409_217.pdf)
38. Abbaz T., Bendjeddou A., Villemin D. Structure, electronic properties, NBO, NLO and chemical reactivity of bis (1, 4-dithiafulvalene) derivatives: functional density theory study. *International Journal of Advanced Chemistry*. 2017;6: 18–25. <https://doi.org/10.14419/ijac.v6i1.8668>
39. Villemin D., Abbaz T., Bendjeddou A. Molecular structure, HOMO, LUMO, MEP, natural bond orbital analysis of benzo and anthraquinodimethane derivatives. *Pharmaceutical and Biological Evaluations*. 2018;5(2), 27. <https://doi.org/10.26510/2394-0859.pbe.2018.04>
40. Abbaz T., Bendjeddou A., Villemin D. Molecular structure, NBO analysis, first hyper polarizability, and homo-lumo studies of π -extended tetrathiafulvalene (EXTTF) derivatives connected to π -nitro phenyl by density functional method. *International Journal of Advanced Chemistry*. 2018;6(1), 114–120. <https://doi.org/10.14419/ijac.v6i1.11126>
41. Rebaz O., Ahmed L., Koparir P., Jwameer H. Impact of solvent polarity on the molecular properties of dimetridazole. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. 2022;9: 740–747. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1000757>
42. Khan M. U., Khalid M., Asim S., ... Imran M. Exploration of nonlinear optical properties of triphenylamine-dicyanovinylene coexisting donor- π -acceptor architecture by the modification of π -conjugated linker. *Frontiers in Materials*. 2021;8: 719971. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.719971>
43. Al-Shamiri H. A., Sakr M. E., Abdel-Latif S. A., ... Elwahy A. H. Experimental and theoretical studies of linear and non-linear optical properties of novel fused-triazine derivatives for advanced technological applications. *Scientific Reports*. 2022;12: 19937. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22311-z>
44. Atlam F. M., Awad M. K., El-Bastawissy E. A. Computational simulation of the effect of quantum chemical parameters on the molecular docking of HMG-CoA reductase drugs. *Journal of Molecular Structure*. 2014;1075: 311–326. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.045>
45. Oldfield E. Chemical shifts in amino acids, peptides, and proteins: from quantum chemistry to drug design *Annual Review of Physical Chemistry*. 2002;53: 349–378. <https://doi.org/10.1002/chin.200249272>
46. Gallo M., Favila A., Glossman-Mitnik D. DFT studies of functionalized carbon nanotubes and fullerenes as nanovectors for drug delivery of antitubercular compounds. *Chemical Physics Letters*. 2007;447: 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.08.098>
47. Akbas E., Othman K. A., Çelikezen F. Ç., ... Mardinoglu A. Synthesis and biological evaluation of novel benzylidene thiazolo pyrimidin-3(5H)-one derivatives. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2023;1–18. <https://doi.org/10.1080/10406638.2023.2228961>

48. Al-Fahemi J. H., Abdallah M., Gad E. A., Jahdaly B., Experimental and theoretical approach studies for melatonin drug as safely corrosion inhibitors for carbon steel using DFT. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 222: 1157–1163. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.085>

49. Bani-Yaseen A. D. Investigation on the impact of solvent on the photochemical properties of the photoactive anticancer drug Vemurafenib: a computational study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021; 322: 114900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114900>

50. Sustmann R. Orbital energy control of cycloaddition reactivity. *Physical Organic Chemistry*–2. 1974; 569–593. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-70681-0.50009-9>

51. Perveen M., Nazir S., Arshad A. W., ... Iqbal J. Therapeutic potential of graphitic carbon nitride as a drug delivery system for cisplatin (anticancer drug): a DFT approach. *Biophysical Chemistry*. 2020; 267: 106461. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2020.106461>

52. Jaffar K., Riaz S., Afzal Q. Q., ... Al-Buriahi M. A DFT approach towards therapeutic potential of phosphorene as a novel carrier for the delivery of felodipine (cardiovascular drug). *Computational and Theoretical Chemistry*. 2022; 1212: 113724. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113724>

53. Lewis D. F. Frontier orbitals in chemical and biological activity: quantitative relationships and mechanistic implications. *Drug Metabolism Reviews*. 1999; 31: 755–816. <https://doi.org/10.1081/dmr-100101943>

Информация об авторах

Юсуф Х. Азиз, магистр наук (материаловедение), преподаватель кафедры физики Университета Халабджи (Ирак).

<https://orcid.org/0000-0001-5357-7856>
yousif.husain@uoh.edu.iq

Хдир А. Отман, магистр наук (органическая химия), преподаватель кафедры химии факультета науки и здравоохранения, Университет Коя (Курдистан – Французская Республика, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0002-7763-2976>
khdr.ahmed@koyauniversity.org

Ребаз Анвар Омер, доктор наук (органическая химия), заведующий кафедрой химии факультета науки и здравоохранения, Университет Коя (Курдистан – Французская Республика, Ирак), кафедра фармацевтики, фармацевтический колледж, Университет знаний (Эрбиль, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0002-3774-6071>
rebaz.anwar@koyauniversity.org

Арьян Ф. Кадер, доктор наук (аналитическая химия), преподаватель кафедры химии факультета науки и здравоохранения, Университета Коя (Курдистан – Французская Республика, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0002-2547-7708>
aryan.qader@koyauniversity.org

Поступила в редакцию 28.10.2023; одобрена после рецензирования 22.12.2023; принята к публикации 15.01.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.

Перевод на русский язык Чарычанской Ирины Всеволодовны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>**Формирование нанокристаллов серебра в композитных пленках Ag-Si, полученных ионно-лучевым распылением**К. А. Барков¹✉, В. А. Терехов¹, Д. Н. Нестеров¹, К. Е. Величко^{1,2}, С. А. Ивков¹, Н. С. Буйлов^{1,2}, С. В. Канькин¹, И. Е. Занин¹, Б. В. Агапов^{1,2}, С. В. Родивилов², Е. С. Керсновский¹, И. В. Польшин¹, С. В. Рябцев¹, М. В. Гречкина¹, А. В. Ситников⁵¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²АО «Научно-исследовательский институт электронной техники»,
ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж 394033, Российская Федерация³ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация**Аннотация**

Наноструктурированные композитные пленки на основе Ag-Si, содержащие наночастицы серебра, используются в качестве материала SERS-подложек (Surface-enhanced Raman spectroscopy), плазмонных отражателей, наноплазмонных сенсоров, устройств нелинейной оптики, мемристорных структур и т. д. Широкое применение нанокompозитных пленок на основе Ag-Si приводит к необходимости развития простых и доступных методов их получения, совместимых с полупроводниковой технологией. Поэтому настоящая работа посвящена получению нанокompозитной пленки $Ag_{80}Si_{20}$ с высоким содержанием серебра (80 ат. %) методом ионно-лучевого распыления с одновременным контролем морфологии, структуры, фазового состава и электрических свойств получаемого образца.

В результате комплексных исследований рентгеновской дифракции, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, РЭМ и АСМ микроскопии установлено, что пленка представляет собой нанокompозитный материал на основе серебряных наночастиц со средним размером $\sim 15 \div 30$ нм. При этом некоторые наночастицы серебра находятся в непосредственном контакте, в то время как часть Ag наночастиц изолированы друг от друга оболочкой из диоксида кремния SiO_2 и аморфного кремния $a-Si$.

Такая наногранулированная структура пленки $Ag_{80}Si_{20}$ обуславливает наличие в исследуемом образце эффекта переключения из высокоомного состояния (880 Ом) в низкоомное (~ 1 Ом) под действием напряжения ~ 0.2 В в результате образования проводящих мостиков (филаментов) из атомов Ag в слое диэлектрика между серебряным гранулами.

Ключевые слова: наночастицы серебра, Ag NPs, пленки Ag-Si, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, ионно-лучевое распыление

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10294, <https://rscf.ru/project/23-79-10294/>.

Благодарности: Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Барков К. А., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Величко К. Е., Ивков С. А., Буйлов Н. С., Канькин С. В., Занин И. Е., Агапов Б. В., Родивилов С. В., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Рябцев С. В., Гречкина М. В., Ситников А. В. Формирование нанокристаллов серебра в композитных пленках Ag-Si, полученных ионно-лучевым рас-

✉ Барков Константин Александрович, e-mail: barkov@phys.vsu.ru

© Барков К. А., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Величко К. Е., Ивков С. А., Буйлов Н. С., Канькин С. В., Занин И. Е., Агапов Б. В., Родивилов С. В., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Рябцев С. В., Гречкина М. В., Ситников А. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

пылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 407–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>

For citation: Barkov K. A., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Velichko K. E., Ivkov S. A., Buylov N. S., Kannykin S. V., Zanin I. E., Agapov B. V., Rodivilov S. V., Kersnovsky E. S., Polshin I. V., Ryabtsev S. V., Grechkina M. V., Sitnikov A. V. Formation of silver nanocrystals in Ag-Si composite films obtained by ion beam sputtering. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 407–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>

1. Введение

Наноструктурированные композитные материалы, содержащие наночастицы серебра, благодаря способности усиливать электромагнитное поле вблизи поверхности металлических наночастиц при взаимодействии со светом (поверхностный плазмонный резонанс) являются перспективным материалом для технологии изготовления SERS-подложек, используемых для высокоточной диагностики и обнаружения очень низких концентраций вещества методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [1–3]. Кроме того, серебряные наночастицы используются для создания структур с плазмонным отражателем с целью повышения эффективности солнечных элементов [4, 5], наноплазмонных сенсоров [6] и устройств нелинейной оптики [7, 8]. Кроме того, кремний, декорированный наночастицами серебра, считается одним из кандидатов в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения с высокой плотностью энергии [9–11]. Несмотря на высокую теоретическую емкость 4200 мА·ч/г кремния в процессе литиирования-делитиации происходит сильное изменение объема (>300 %) кремниевого анода, что приводит к его разрушению и ухудшению электрохимических характеристик. Поверхностное наноструктурирование кремниевого анода с использованием наночастиц серебра позволяет улучшить проводимость кремниевого анода и уменьшить внутренние напряжения при изменении объема кремния, что приводит к значительному повышению электрохимических характеристик [9–11]. В [9] показано, что при использовании в качестве анода нанокompозитной пленки Ag-Si с содержанием серебра около 20 %, кулоновская эффективность достигает 95 % ввиду уменьшения поляризации анода за счет присутствия наночастиц серебра. В настоящее время наноструктурированные пленки Ag-Si и Ag-SiO_x представляют интерес для создания оперативной памяти с произвольным доступом (random access memory, RAM), поскольку они обладают эффектом переключения из высокоомного в низкоомное состояние (мемристорный эффект) [12–15]. Более того, такие структуры находят применение в качестве искусствен-

ных электрических синапсов для построения нейроморфных вычислительных систем [16–18].

Широкое применение нанокompозитных пленок на основе Ag-Si приводит к необходимости развития простых и доступных методов их получения, совместимых с полупроводниковой технологией. При этом дополнительные трудности возникают при формировании металлических наночастиц в пленках с высоким содержанием металла в результате их коалесценции в более крупные частицы [19]. Поэтому настоящая работа посвящена получению нанокompозитной пленки Ag₈₀Si₂₀ с высоким содержанием серебра (80 ат. %) методом ионно-лучевого распыления с одновременным контролем морфологии, структуры, фазового состава и электрических свойств получаемого образца.

2. Эксперимент

2.1. Получение пленки Ag₈₀Si₂₀ ионно-лучевым распылением

Пленка Ag₈₀Si₂₀ толщиной около 1.5 мкм была получена на подложке Si (100) марки КДБ-12 методом ионно-лучевого распыления составной мишени (размер 100x200 мм) из чистого Ag (99.99 %) и кремниевых навесок Si (КДБ-12) размером 100x10 мм. Для формирования пленки Ag₈₀Si₂₀ нужного атомного состава на поверхности серебряной пластины кремниевые навески шириной 10 мм размещались на расстоянии 20 мм. Осаждение пленки осуществлялось в вакуумной камере (10⁻⁶ Торр), которая затем была заполнена Ag (чистота 99.992 %) до общего давления газа 8·10⁻⁴ Торр. В качестве источника ионно-лучевого распыления использовалась магнитная система, состоящая из постоянных магнитов, корпуса-магнитопровода и анода. Ионизация аргона осуществляется в зазоре магнитопровода, расположенного в непосредственной близости от анода, к которому прикладывается положительное смещение 4 кВ. Оптимальный ток плазмы составляет ~170 мкА. Коэффициенты распыления Ag и Si составляли 11.8 [20] и 1.5 [21], соответственно. Такой режим обеспечивает скорость осаждения пленки Ag₈₀Si₂₀ ~1.5 мкм/ч. Более подробно методика ионно-лучевого распыления описана в работах [22,23].

2.2. Методы исследования ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$

Атомный состав пленки определялся на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6380LV с приставкой для микроанализа INCA Energy 250 при энергии первичных электронов 5 кэВ.

Анализ структуры образца проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean B.V. с $CuK\alpha_{1,2}$ -излучением $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$.

Морфология поверхности ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$ анализировалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver P47 NT-MDT (АСМ) в области сканирования $1 \times 1 \text{ мкм}$.

Фазовый состав пленки $Ag_{80}Si_{20}$ определялся с помощью уникальной методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), реализованной на спектрометре РСМ-500. Данный метод позволяет регистрировать характеристическое рентгеновское $Si L_{2,3}$ -излучение, возникающее в результате переходов электронов из валентной зоны на основной $Si 2p$ уровень. В результате метод УМРЭС дает информацию о плотности электронных состояний в валентной зоне, что позволяет обнаруживать наличие связей Si-Si или Si-O, независимо от степени упорядоченности атомной структуры пленки [22, 23]. Моделирование с использованием эталонных спектров позволяет определить вклад аморфных, кристаллических и оксидных/субоксидных фаз кремния в экспериментальных $Si L_{2,3}$ спектрах [24]. Возбуждение рентгеновских эмиссионных $Si L_{2,3}$ -спектров осуществлялось электронным пучком с энергией E от 1 до 3 кэВ, что обеспечивало глубину анализа от 10 до 60 нм [25].

Электрофизические свойства пленки изучались по вольт-амперным характеристикам (ВАХ), полученным с помощью зондовой установки и цифрового осциллографа Актаком АСК-4106 в диапазоне от -0.6 до $+0.6$ В.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Морфология поверхности ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$

В результате ионно-лучевого распыления составной мишени на основе Ag и Si при указанных режимах формируется достаточно толстая пленка, толщиной $\sim 1.6 \text{ мкм}$, что видно на РЭМ снимке скола (рис. 1а). Анализ элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии показывает, что полученная ионно-лучевая пленка имеет атомный состав Ag 79 ат. % и Si 21 ат. % ($Ag_{79}Si_{21}$), близкий к технологически заданному $Ag_{80}Si_{20}$. Анализ элементного состава проводился при энергии первичных электронов 5 кэВ с целью ограничить глубину анализируемого слоя толщиной пленки. При этом поверхность пленки $Ag_{80}Si_{20}$ имеет сплошную и однородную структуру (рис. 1б). В то же время по данным атомно-силовой микроскопии поверхность пленки $Ag_{80}Si_{20}$ является гранулированной со средним размером гранул $\sim 30 \text{ нм}$, что хорошо видно на трехмерном АСМ изображении, полученном при сканировании участка поверхности размером $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ (рис. 2а). На поверхности пленки $Ag_{80}Si_{20}$ хорошо различимы как отдельные гранулы, так и образованные этими гранулами конгломераты, достигающие размеров $\sim 100\text{--}200 \text{ нм}$ (рис. 2а). Средняя шероховатость поверхности пленки $Ag_{80}Si_{20}$ находится в диапазоне $2.5 \div 3 \text{ нм}$, при этом отдельные ло-

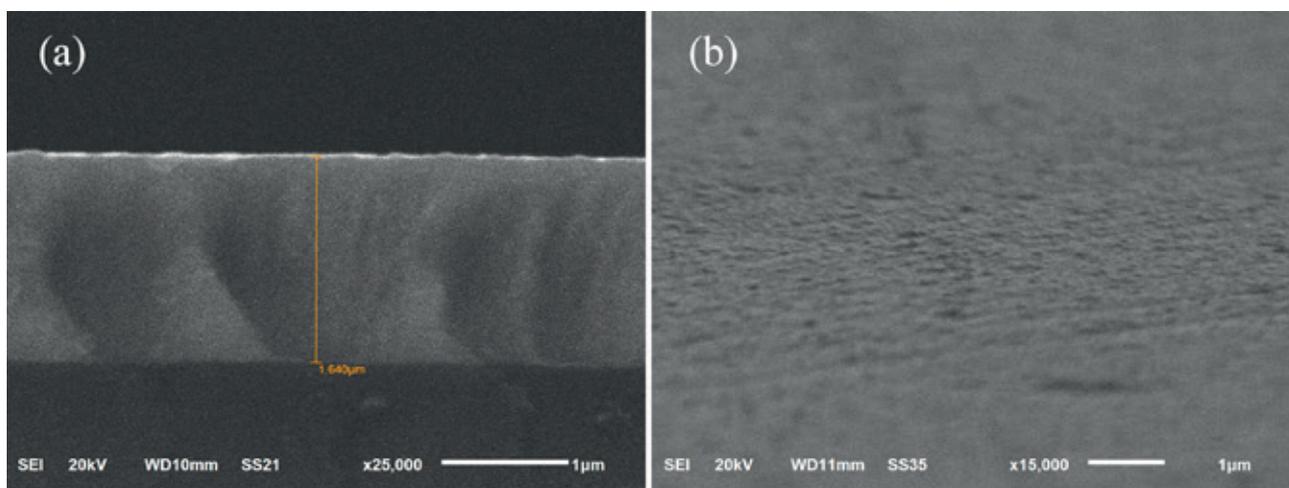


Рис. 1. РЭМ изображения скола (а) и поверхности (б) ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$

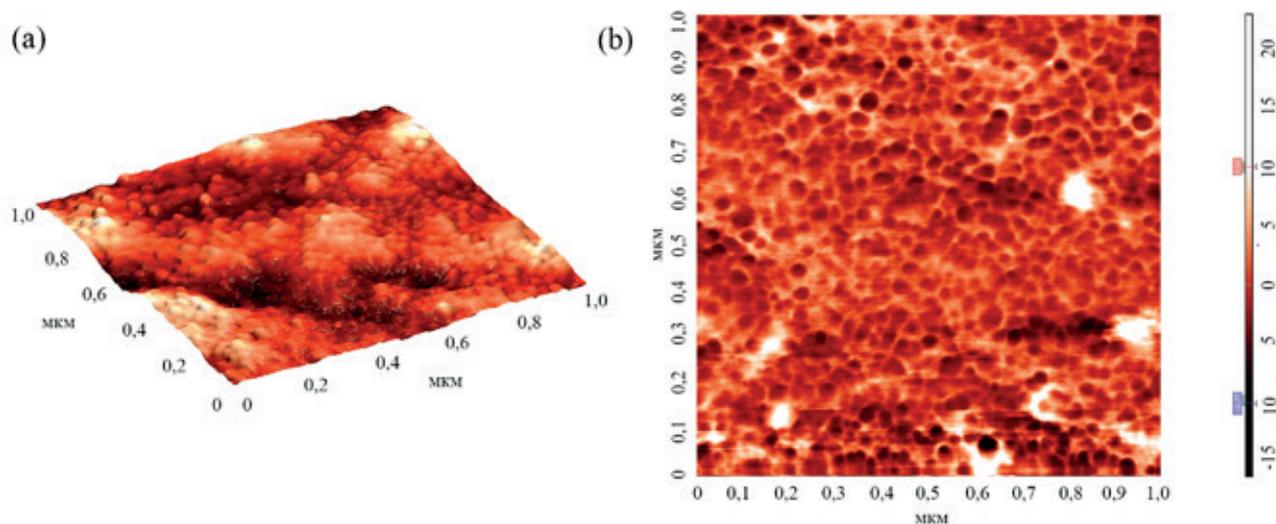


Рис. 2. Трехмерное АСМ изображение поверхности пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ (а) и фазовый контраст (б), полученные при площади сканирования 1×1 мкм

кальные неоднородности рельефа достигают по высоте 40–70 нм.

Формирование ганулированных наночастиц в пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ хорошо видно на АСМ изображении, полученном в режиме фазового контраста при площади сканирования 1×1 мкм² (рис. 2б). При этом из рис. 2б хорошо видно, что некоторые наночастицы находятся в непосредственном контакте, в то время как часть наночастиц окружены оболочкой с другим видом контраста (светлые области на рис. 2б). Исходя из атомного состава и АСМ изображений пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$, можно предположить, что наногранулы сформированы на основе серебра, а разделяющая их оболочка образована кремнием. Поэтому для однозначного ответа на вопрос о фазовом составе гранул и оболочки в пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ были проведены рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования.

3.2. Структура и фазовый состав ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$, а также чистого серебра (99.99 %) и поликристаллического кремния (poly-Si). На рентгеновской дифрактограмме ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ наблюдаются дифракционные линии при значениях $2\theta = 38.20^\circ, 44.10^\circ, 64.30^\circ, 77.15^\circ$, соответствующие значениям межплоскостных расстояний $d = 2.356 \text{ \AA}, 2.054 \text{ \AA}, 1.448 \text{ \AA}, 1.236 \text{ \AA}$. Все перечисленные рефлексы связаны с отражениями от кристаллографических плоскостей Ag (111),

Ag (200), Ag (220), Ag (222) и Ag (400) (ICDD PDF-2, Card № 00-004-0783). При этом все дифракционные рефлексы в пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ сильно уширены по сравнению с аналогичными рефлексами в эталоне чистого серебра, что говорит о малом размере области когерентного рассеяния (ОКР). Для оценки среднего размера ОКР по уширению дифракционной линии участок дифрактограммы в области рефлекса Ag (111) был зарегистрирован отдельно в пошаговом режиме с большим временем накопления в чистом серебре (рис. 4а) и ионно-лучевой пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ (рис. 4б). Полученные таким образом дифракционные рефлексы раскладывались на линии дублета $\text{CuK}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$ функциями Лоренца по стандартной процедуре, описанной в работах [26–28]. Из рис. 4 видно, что полуширина $\text{K}\alpha_1$ рефлекса Ag (111) ($0.35 \text{ } 2\theta$ град.) значительно больше по сравнению с тем же рефлексом в чистом серебре ($0.12 \text{ } 2\theta$ град.). Пользуясь значениями полуширины и положения компоненты $\text{K}\alpha_1$, с помощью формулы Дебая–Шеррера были определены средние размеры кристаллитов серебра в пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$, которые составили ~15 нм, что согласуется с данными АСМ. Таким образом, по результатам рентгеноструктурного анализа серебро в ионно-лучевой пленке $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ находится в нанокристаллическом состоянии. При этом кристаллических фаз на основе кремния в данной пленке по данным рентгеновской дифракции не обнаружено. Поэтому дальнейшие исследования фазового состава данного образца будем проводить с помощью метода УМРЭС.

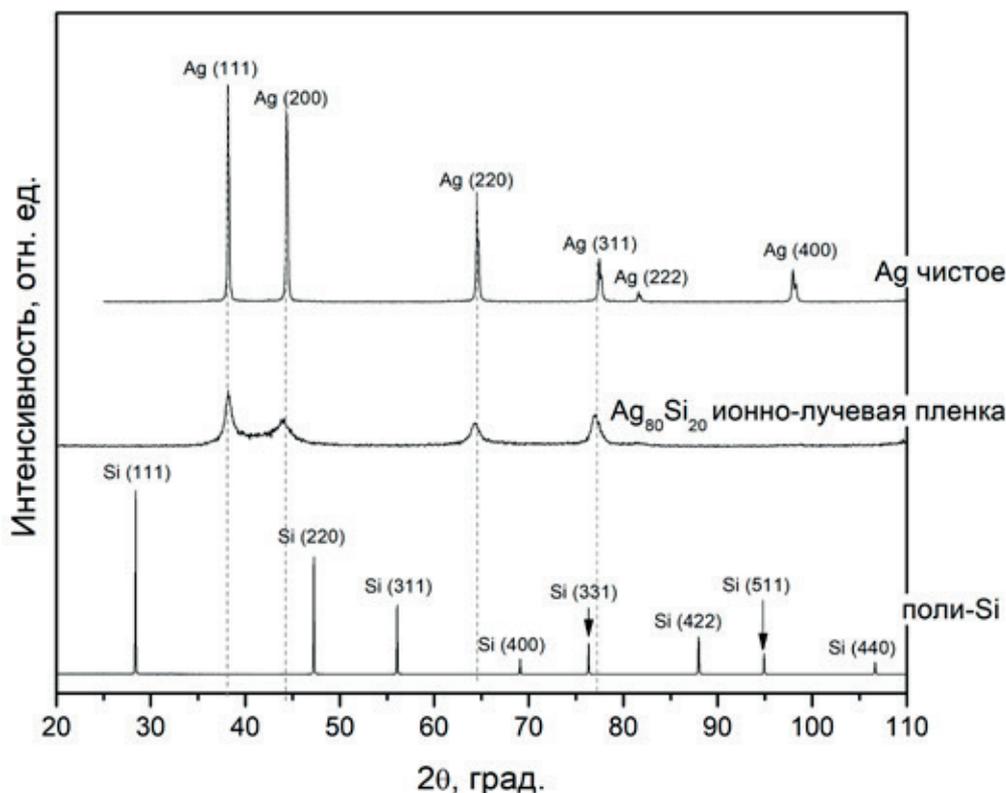


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$, а также эталонов поликристаллического кремния и чистого серебра

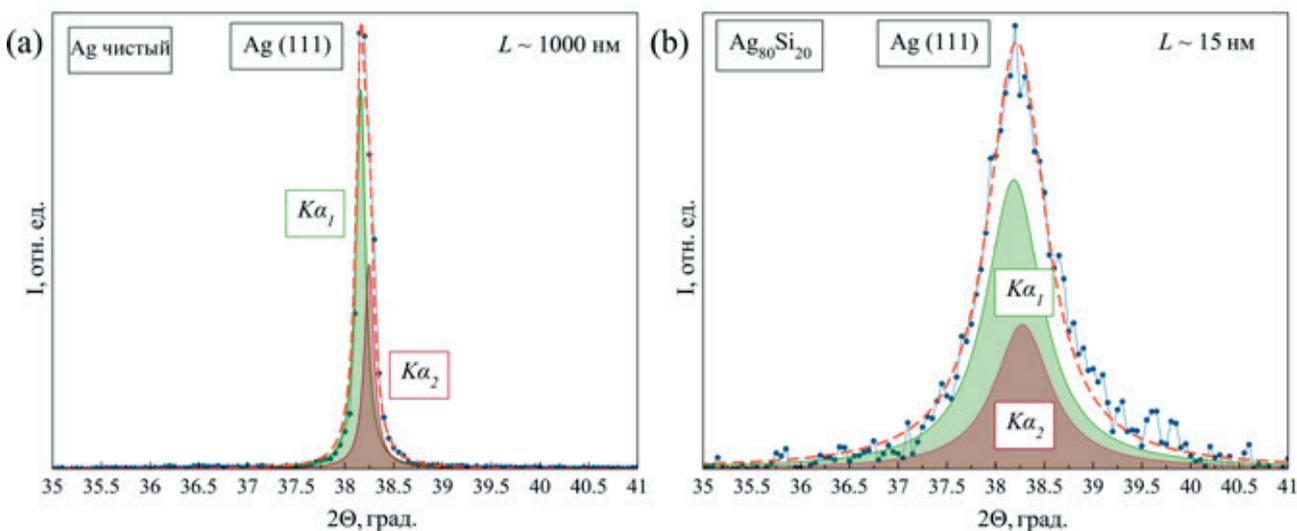


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$ и чистого серебра, зарегистрированные с большим временем накопления в области рефлекса Ag (111), а также результат их разложения на компоненты $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ функциями Лоренца

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры пленки $Ag_{80}Si_{20}$, полученные при глубинах анализа 10, 35 и 60 нм, представлены на рис. 5. Во всех рентгеновских спектрах наблюдается два максимума интенсивности при $E = 89$ и 94.5 эВ. Наличие данных максимумов интенсивности

обусловлено наличием Si 3s- и O 2p-состояний и характерно для спектра диоксида кремния SiO_2 [29,30], спектр которого для наглядности представлен на том же рисунке. Кроме того, о формировании в пленке $Ag_{80}Si_{20}$ фазы оксида кремния дополнительно свидетельствует наличие в

рентгеновском спектре длинноволнового сателлита при 77 эВ. Однако во всех рентгеновских спектрах пленки $Ag_{80}Si_{20}$ интенсивность в области 92 эВ заметно выше по сравнению со спектром SiO_2 . Такое увеличение интенсивности спектра при 92 эВ связано с присутствием в пленке $Ag_{80}Si_{20}$ фазы неокисленного кремния, максимум спектра которого находится в данной энергетической области. Для идентификации фазы неокисленного кремния в пленке $Ag_{80}Si_{20}$ было проведено моделирование экспериментальных рентгеновских спектров на основе эталонов [24]. Смоделированные спектры представлены на рис. 5 в виде сплошных красных линий. Результаты моделирования показывают, что в поверхностном слое пленки $Ag_{80}Si_{20}$ глубиной 10 нм кремний действительно в основном содержится в виде фазы SiO_2 , однако часть атомов кремния (около 10 %) находится в фазе аморфного кремния $a-Si$. При этом с увеличением глубины анализа до 35 нм приводит к увели-

чению содержания $a-Si$ до 35 %, что может быть обусловлено уменьшением влияния поверхностного оксида. В то же время дальнейшее увеличение глубины анализа до 60 нм не приводит к изменению формы рентгеновского спектра, что говорит об однородности фазового состава пленки $Ag_{80}Si_{20}$ по глубине.

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии ионно-лучевая пленка $Ag_{80}Si_{20}$ представляет собой нанокompозитный материал, содержащий в своем составе наногранулы серебра со средним размером около 15 нм, разделенных прослойкой на основе диоксида кремния и аморфного кремния.

3.3. Электрические свойства ионно-лучевых пленок $Ag_{80}Si_{20}$

Для исследования электрических свойств ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$ были измерены вольт-амперные характеристики в планарной

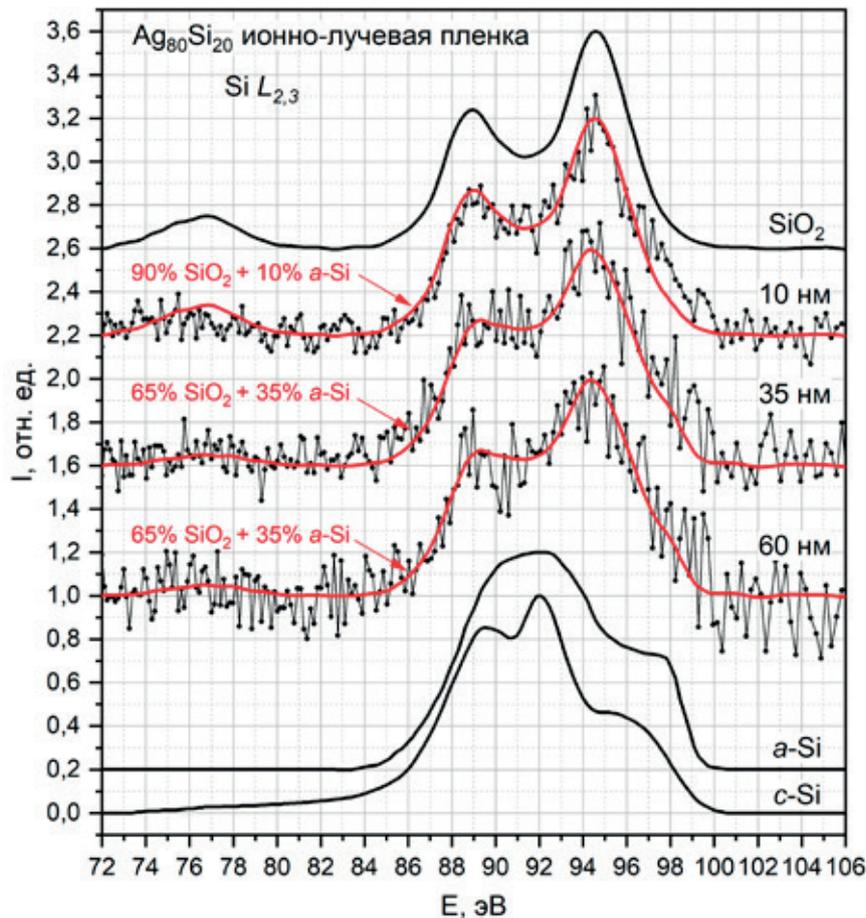


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные $Si L_{2,3}$ -спектры пленки $Ag_{80}Si_{20}$, полученные при глубинах анализа 10, 35 и 60 нм, а также спектры эталонов кристаллического кремния ($c-Si$), аморфного кремния ($a-Si$) и диоксида кремния (SiO_2). Экспериментальный спектр представлен точками, модель – сплошной красной линией

геометрии образца (рис. 6). Из рис. 6 видно, что при увеличении напряжения от 0 до 0.6 В на ВАХ в области 0.2 В наблюдается скачкообразное изменение регистрируемых значений силы тока от $1.5 \cdot 10^{-4}$ до 0.1 А (практически на три порядка), величина которого плавно увеличивается при дальнейшем увеличении приложенного напряжения, что хорошо видно на ВАХ в логарифмическом масштабе, представленной на вставке к рис. 6. Оценка значений сопротивления R пленки $Ag_{80}Si_{20}$ на двух линейных участках обнаруживает эффект переключения при 0.2 В из высокоомного состояния пленки (~880 Ом) в низкоомное (~1 Ом). При этом в случае уменьшения прикладываемого к пленке напряжения от 0.6 до 0.05 В пленка остается в низкоомном состоянии до момента смены полярности тока, и на ВАХ можно видеть гистерезис. Подобный характер ВАХ наблюдался в случае наногранулированных пленок серебра, полученных термическим испарением с последующим окислением при 100 °С [31], в нанокompозитных пленках $Ag-SiO_2$, полученных золь-гель методом, с содержанием Ag ~50 % [14], в нанокompозитных структурах $Ag-SiO_x$ [12,13]. В таких пленках наночастицы серебра по большей части изолированы либо слоем оксида, либо диэлектрической матрицей, и лишь отдельные

частицы системы контактируют друг с другом. Состояние пленки, в котором отдельные частицы находятся на грани образования связанной системы, называется порогом перколяции. В такой системе переключения могут быть связаны с различными механизмами протекания тока: термически индуцированное туннелирование – при низких полях, туннелирование индуцированное полем – при высоких полях [14, 32]. С другой стороны, эффект переключения может быть связан с образованием под действием напряжения проводящих мостиков (филаментов) в слое диэлектрика (в нашем случае $SiO_2 + \alpha-Si$) между серебряными гранулами [12, 13, 32]. Образование проводящих мостиков в диэлектрике обусловлено взаимодействием атомов Ag на поверхности наногранул с оборванными связями Si с последующей диффузией и постепенным накоплением атомов Ag в диэлектрике [13]. Второй механизм, описывающий эффект переключения в данном случае, представляется преобладающим, поскольку исследуемая ионно-лучевая пленка $Ag_{80}Si_{20}$ после переключения в низкоомное состояние не возвращается в высокоомное состояние при снятии электрического напряжения, что свидетельствует о структурных изменениях пленки.

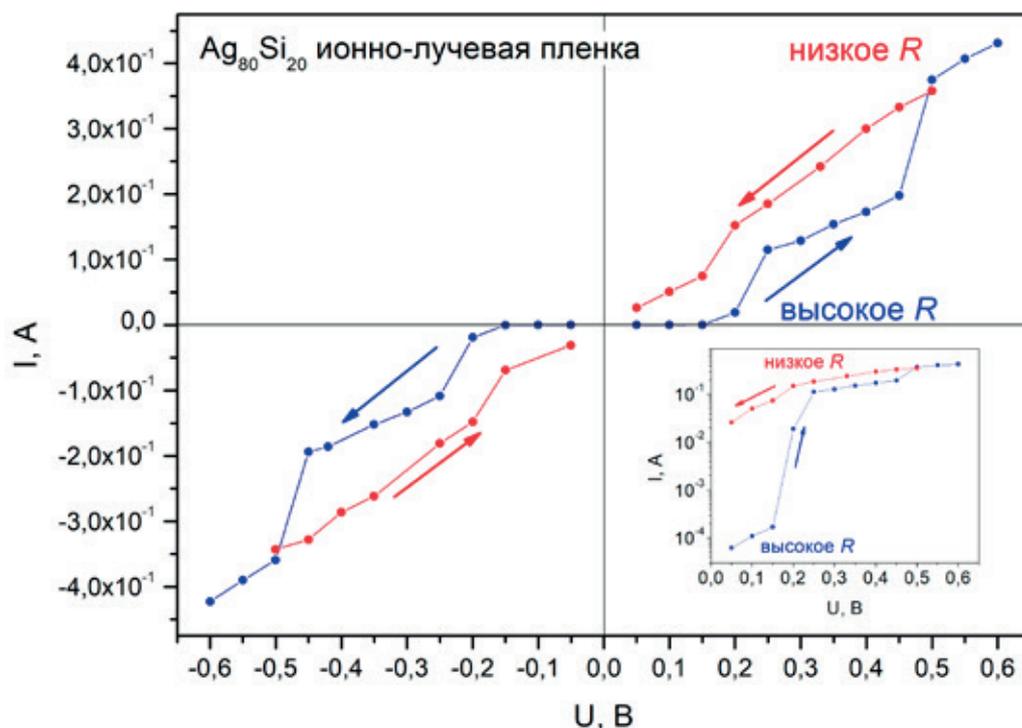


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика ионно-лучевой пленки $Ag_{80}Si_{20}$. На вставке представлена прямая ветвь ВАХ в логарифмическом масштабе

4. Выводы

В результате комплексных исследований морфологии, структуры и фазового состава пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ с высоким содержанием серебра (80 ат. %), полученной методом ионно-лучевого распыления, установлено, что пленка представляет собой нанокompозитный материал. По данным рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии пленка $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ является наногранулированной со средним размером гранул серебра $\sim 15\div 30$ нм. Некоторые наночастицы серебра находятся в непосредственном контакте, в то время как часть Ag наночастиц изолированы друг от друга оболочкой, которая по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии состоит из диоксида кремния SiO_2 и аморфного кремния $a\text{-Si}$. При этом в поверхностном слое пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ глубиной 10 нм кремний в основном содержится в виде фазы SiO_2 , и только около 10 % атомов кремния находится в фазе аморфного кремния $a\text{-Si}$. При этом с увеличением глубины анализа до 35 и 60 нм содержание фазы $a\text{-Si}$ увеличивается до 35 %. По данным УМРЭС фазовый состав ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ однороден по глубине. Наногранулированная структура пленки $\text{Ag}_{80}\text{Si}_{20}$ обуславливает наличие в исследуемом образце эффекта переключения из высокоомного состояния (880 Ом) в низкоомное (~ 1 Ом) под действием напряжения ~ 0.2 В. Эффект переключения в данном случае может быть связан с образованием проводящих мостиков (филаментов) из атомов Ag в слое диэлектрика (в нашем случае $\text{SiO}_2 + a\text{-Si}$) между серебряными гранулами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли 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. Dzhagan V., Mazur N., Kapush O., ... Yukhymchuk V. Self-organized SERS substrates with efficient analyte enrichment in the hot Spots. *ACS Omega*. 2024;9(4): 4819–4830. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08393>

2. Ermina A. A., Solodovchenko N. S., Levitskii V. S., ... Zharova Y. A. Plasmonic disordered array of hemispherical AgNPs on $\text{SiO}_2@c\text{-Si}$: their optical and SERS

properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024;169: 107861. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107861>

3. Yang Z. W., Meng L. Y., Lin J. S., ... Li J. F. 3D hotspots platform for plasmon enhanced Raman and second harmonic generation spectroscopies and quantitative analysis. *Advanced Optical Materials*. 2019;7: 3–8. <https://doi.org/10.1002/adom.201901010>

4. Morawiec S., Mendes M. J., Priolo F., Crupi I. Plasmonic nanostructures for light trapping in thin-film solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;92: 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.035>

5. Atwater H. A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*. 2010;9: 205–213. <https://doi.org/10.1038/nmat2629>

6. Cesca T., Michieli N., Kalinic B., Balasa I. G., Rangel-Rojo R., Reyes-Esqueda J. A., Mattei G. Bidimensional ordered plasmonic nanoarrays for nonlinear optics, nanophotonics and biosensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;92: 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.025>

7. Lippitz M., Van Dijk M. A., Orrit M. Third-harmonic generation from single gold nanoparticles. *Nano Letters*. 2005;5: 799–802. <https://doi.org/10.1021/nl0502571>

8. Sato R., Ohnuma M., Oyoshi K., Takeda Y. Experimental investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles: Effects of size quantization. *Physical Review B*. 2014;90: 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.125417>

9. Polat D. B., Eryilmaz L., Keles O. Generation of agsi film by magnetron sputtering for use as anodes in lithium ion batteries. *ECS Meeting Abstracts*. 2015;MA2015-01: 514–514. <https://doi.org/10.1149/ma2015-01/2/514>

10. Liu B., Xu G., Jin C., ... Zhou L. The Si/Ag₂Si/Ag particles with the enhanced mechanical contact as anode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*. 2020;280: 128536. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128536>

11. Li S., Ma W., Luo B., ... Wang L. High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020;12: 49080–49089. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14157>

12. Li R., Yang H., Zhang Y., ... Huang P. Physical mechanisms and enhancement of endurance degradation of SiOx:Ag-based volatile memristors. *2023 Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)*. 2023;40: 117–118. <https://doi.org/10.23919/SNW57900.2023.10183918>

13. Ding X., Huang P., Zhao Y., Feng Y., Liu L. Understanding of the volatile and nonvolatile switching in Ag-based memristors. *IEEE Transactions on Electron*

- Devices*. 2022;69: 1034–1040. <https://doi.org/10.1109/TED.2022.3144373>
14. Sarkar D. K., Cloutier F., El Khakani M. A. Electrical switching in sol-gel derived Ag-SiO₂ nanocomposite thin films. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 2–7. <https://doi.org/10.1063/1.1870112>
15. Dias C., Lv H., Picos R., ... Ventura J. Bipolar resistive switching in Si/Ag nanostructures. *Applied Surface Science*. 2017;424: 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.140>
16. Cha J. H., Yang S. Y., Oh J., ... Choi S. Y. Conductive-bridging random-access memories for emerging neuromorphic computing. *Nanoscale*. 2020;12: 14339–14368. <https://doi.org/10.1039/d0nr01671c>
17. Sokolov A. S., Abbas H., Abbas Y., Choi C. Towards engineering in memristors for emerging memory and neuromorphic computing: a review. *Journal of Semiconductors*. 2021;42(1): 013101. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/42/1/013101>
18. Raeis-Hosseini N., Lim S., Hwang H., Rho J. Reliable Ge₂Sb₂Te₅-integrated high-density nanoscale conductive bridge random access memory using facile nitrogen-doping strategy. *Advanced Electronic Materials*. 2018;4(11). <https://doi.org/10.1002/aelm.201800360>
19. Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*. 2010;518: 3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
20. Semanova A.A., Semenov A.P., Goodilin E.A., Semenova I.A. Synthesis of Plasmonic Photonic Crystal SiO₂-Ag Nanostructures by Ion Beam Deposition of Silver Clusters onto Silica Microspheres. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2019; 83: 1415–1418. <https://doi.org/10.3103/S1062873819110200>
21. Lunin L.S., Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Bolobanova L.N. Ion beam deposition of photoactive nanolayers for silicon solar cells. *Inorganic Materials*. 2012; 48: 439–444. <https://doi.org/10.1134/S0020168512050111>
22. Saad A. M., Fedotov A. K., Fedotova J. A., ... Sitnikov A. V. Characterization of (Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al₂O₃)_{1-x} nanocomposite films applicable as spintronic materials. *Physica Status Solidi C*. 2006;3: 1283–1290. <https://doi.org/10.1002/pssc.200563111>
23. Svito I., Fedotov A. K., Koltunowicz T. N., Saad A. Hopping of electron transport in granular Cu_x(SiO₂)_{1-x} nanocomposite films deposited by ion-beam sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;615: S371–S374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.136>
24. Agarwal B. K. Soft X-ray spectroscopy. *X-Ray Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg; 1979, p. 311–330 https://doi.org/10.1007/978-3-662-14469-5_7
25. Zimmermann P., Peredkov S., Abdala P. M., ... van Bokhoven J. A. Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020;423: 213466. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213466>
26. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2001;114–116: 895–900. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00393-5)
27. Domashevskaya E. P., Peshkov Y. A., Terekhov V. A., Yurakov Y. A., Barkov K. A. Phase composition of the buried silicon interlayers in the amorphous multilayer nanostructures [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)/a-Si:H]₄₁ and [(Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)₃₅(Al₂O₃)₆₅]/a-Si:H]₄₁. *Surface and Interface Analysis*. 2018;50: 1265–1270. <https://doi.org/10.1002/sia.6515>
28. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*. 1978;11: 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
29. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Издательство МГУ; 1976, 232 с.
30. Jain R. A review on the development of XRD in ferrite nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2022;35: 1033–1047. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06213-9>
31. Wiech G., Feldhütter H. O., Šimůnek A. Electronic structure of amorphous SiOx:H alloy films studied by X-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands. *Physical Review B*. 1993;47: 6981–6989. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.6981>
32. Некрашевич С. С., Гриценко В. А. Электронная структура оксида кремния (Обзор). *Физика твердого тела*. 2014;56: 209. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310839>
33. Gladskikh I. A., Gushchin M. G., Vartanyan T. A. Resistance switching in Ag, Au, and Cu films at the percolation threshold. *Semiconductors*. 2018;52: 671–674. <https://doi.org/10.1134/S1063782618050093>
34. Vartanyan T. A., Gladskikh I. A., Leonov N. B., Przhibel'skii S. G. Fine structures and switching of electrical conductivity in labyrinth silver films on sapphire. *Physics of the Solid State*. 2014;56: 816–822. <https://doi.org/10.1134/S1063783414040349>

Информация об авторах

Барков Константин Александрович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет

венный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>
barkov@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0668-4138>
terekhov@phys.vsu.ru

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

<https://orcid.org/0000-0002-2462-7153>
nesterov@phys.vsu.ru

Величко Кирилл Евгеньевич, инженер-технолог 3 категории, АО «НИИЭТ» (Воронеж, Россия).

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

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>
ivkov@phys.vsu.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; инженер 1 категории, АО «НИИЭТ» (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Канькин Сергей Владимирович, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8756-5722>
svkannykin@gmail.com

Занин Игорь Евгеньевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

iezan@mail.ru

Агапов Борис Львович, к. т. н., Центр коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет, АО «Научно-исследовательский институт электронной техники» (Воронеж, Российская Федерация).

b.agapov2010@yandex.ru

Родивилов Сергей Владимирович, ведущий инженер-технолог, АО «НИИЭТ» (Воронеж, Российская Федерация).

Керсновский Евгений Сергеевич, студент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-8215-6077>
kersnovsky@phys.vsu.ru

Польшин Иван Васильевич, студент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-7639-6538>
polshin@phys.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., в. 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

Гречкина Маргарита Владимировна, ведущий электроник кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7873-8625>
grechkina_m@mail.ru

Ситников Александр Викторович, д. ф.-м. н., профессор кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9438-9234>
sitnikov04@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 14.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.383.525

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12216>**Электрофизические характеристики PIN-фотодиодов диапазона 2.2–2.6 мкм на основе гетероструктур InGa(Al)As/InP с метаморфным буферным слоем****Е. И. Василькова¹✉, Е. В. Пирогов¹, К. Ю. Шубина¹, К. О. Воропаев², А. А. Васильев², Л. Я. Карачинский^{1,3}, И. И. Новиков^{1,3}, О. В. Баранцев¹, М. С. Соболев¹**¹ФГБУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук»
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация²АО «ОКБ-Планета»

Большая Московская ул., д. 13а, пом. 1н, Великий Новгород 173004, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Кронверкский пр., д. 49, лит. А, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

Аннотация

Благодаря широкому спектру применений в ближнем инфракрасном диапазоне и сравнительно высокой обнаружительной способности, pin-фотодиоды на основе эпитаксиальных гетероструктур InGa(Al)As/InP вызывают интерес исследователей в мире. Рабочий спектральный диапазон подобных фотодетекторов доходит до 2.6 мкм, однако для достижения таких длин волн необходимо осуществлять синтез гетероструктур с включением метаморфных буферных слоев. В данной работе исследуются вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики pin-фотодиодов на основе гетероструктур InGa(Al)As/InP с метаморфным буферным слоем оригинальной конструкции и поглощающим слоем $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$, выращенными методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Рабочие кристаллы pin-фотодиодов были сформированы стандартными методами пост-ростовой обработки и имели диаметр фоточувствительной площадки диода 140 мкм. Полученные темновые токи и шунтирующие сопротивления составили ~ 300 нА при напряжении -10 мВ и ~ 25 кОм соответственно.

Таким образом, выбранный дизайн метаморфного буферного слоя успешно подавляет появление проникающих дислокаций в активной области гетероструктуры. На основе изготовленных гетероструктур с метаморфным буферным слоем возможно создание инфракрасных фотодетекторов спектрального диапазона 2.2–2.6 мкм.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, метаморфные буферные слои, фотодетекторы ближнего ИК диапазона, вольт-амперная характеристика, вольт-фарадная характеристика, темновые токи

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий №ФСРМ-2023-0006 и №ФСРМ-2023-0007 и Российского научного фонда в рамках научного проекта №22-79-00146.

Для цитирования: Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Шубина К. Ю., Воропаев К. О., Васильев А. А., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Баранцев О. В., Соболев М. С. Электрофизические характеристики PIN-фотодиодов диапазона 2.2–2.6 мкм на основе гетероструктур InGa(Al)As/InP с метаморфным буферным слоем. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 417–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12216>

✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: elenvasilkov@gmail.com

© Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Шубина К. Ю., Воропаев К. О., Васильев А. А., Карачинский Л. Я., Новиков И. И., Баранцев О. В., Соболев М. С., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Shubina K. Yu., Voropaev K. O., Vasil'ev A. A., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Barantsev O. V., Sobolev M. S. Electrophysical properties of PIN photodiodes of the 2.2–2.6 μm range based on InGa(Al)As/InP heterostructures with a metamorphic buffer layer. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 417–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12216>

1. Введение

Интерес к инфракрасным (ИК) фотодетекторам вызван особенностями этого спектрального диапазона – высокой контрастностью коротковолнового ИК излучения при распространении в земной атмосфере, а также множеством возможных применений ИК фотодетекторов в окнах прозрачности атмосферы в диапазоне 1–3 мкм, включающим в себя спутниковые приложения, приборы ночного видения и тепловизоры, лидары, спектроскопию жидкостей и газов, и другие [1]. Именно поэтому разработка эффективных фотодетекторов ближнего инфракрасного диапазона является перспективным направлением развития науки и техники.

На сегодняшний день наиболее освоен диапазон длин волн до 1.7 мкм, в котором лидерами являются фотодиоды на основе решеточно-согласованных гетероструктур $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$, характеризующиеся более низкими темновыми токами и высокими подвижностями носителей по сравнению с фотодиодами на основе германия (Ge). Однако для многих приложений более востребованным является спектральный диапазон 1.9–2.7 мкм, лежащий между линиями сильного поглощения водяных паров. Здесь, как и в более коротковолновом диапазоне, хорошо показывают себя pin-фотодиоды на основе гетероструктур с активными слоями $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x > 0.53$), выращенными на подложках фосфида индия. Длина волны отсечки у них на данный момент может достигать 2.6 мкм [2; 3]. Однако при переходе от решеточно-согласованной конструкции гетероструктуры к слоям, обогащенным индием, темновые токи фотодиодов резко возрастают на несколько порядков, что приводит к скачкообразному падению их обнаружительной способности [4]. Несмотря на это, технология наногетероструктур InGa(Al)As на подложках InP составляет конкуренцию материалам HgCdTe или InAsSb в спектральном диапазоне 2.2–2.6 мкм, т. к. предоставляет возможность синтеза кристаллически совершенных полупроводниковых структур с высокой однородностью параметров и позволяет применять отработанные процедуры пост-ростовой обработки для формирования кристаллов фотодиодов. Фотодетекторы на основе InGa(Al)As/InP обладают достаточно высокими рабочими характеристиками при комнат-

ной температуре, поэтому не требуют пассивного или активного отведения тепла, что способствует уменьшению размеров конечного прибора и широкому коммерческому распространению.

Сложность в реализации фотодетекторов на основе InGa(Al)As спектрального диапазона 2.2–2.6 мкм по сравнению с фотодетекторами на основе решеточно-согласованных гетероструктур $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ заключается в необходимости получения активных слоев большой толщины (порядка 1–2 мкм) с высоким (до 83 %) содержанием индия. Эпитаксиальный рост таких слоев на InP в псевдоморфном режиме невозможен вследствие накопления слишком больших упругих напряжений деформации [5]. Для стабильного роста относительно толстых слоев $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ на подложках InP требуется искусственно достичь согласования параметров кристаллической решетки рабочего материала и подложки.

Дислокации несоответствия, возникающие в процессе эпитаксиального роста, являются протяженными заряженными дефектами кристаллической структуры и возникают из-за упругих деформаций при росте несогласованных по параметру решетки слоев. Существование дислокаций всегда негативным образом сказывается на характеристиках активных приборов оптоэлектроники, таких как фотодетекторы. В частности, они способствуют снижению напряжения пробоя и увеличению токов утечки во всем диапазоне обратных напряжений смещения [6]. При прорастании дислокаций в активную область фотодиода, они могут выступать в качестве проводящего канала между *p*- и *n*-областями, то есть являться источником закоротки *p-n* перехода. Кроме того, они являются источниками состояний в запрещенной зоне – ловушек для носителей заряда, играющих роль паразитных центров рекомбинации. Способом решения данной проблемы является внедрение между подложкой InP и активной областью InGaAs переходных эпитаксиальных слоев переменного состава – так называемого метаморфного буферного слоя [7]. Основная идея роста метаморфных структур заключается в торможении прорастающих дислокаций в буферных слоях и получении релаксированной активной области с низкой плотностью дефектов кристаллической структуры [8–10]. Метаморфные буферные слои предотвраща-

ют прораствание дислокаций в активную область фотодиода с поглощающим слоем $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$, тем самым понижая значения темновых токов. Темновые токи, наряду с шунтирующим сопротивлением и собственной емкостью фотодиода, имеют критическое значение при обнаружении малого оптического сигнала и распознавании его среди имеющихся шумов.

Таким образом, актуальным является получение гетероструктур InGa(Al)As/InP для pin-фотоприемников, характеризующихся высоким структурным качеством и малыми темновыми токами, при этом работающих в спектральном диапазоне до 2.6 мкм. Для реализации подобной гетероструктуры был предложен оригинальный дизайн метаморфных буферных слоев InAlAs и осуществлен эпитаксиальный рост тестовых образцов с активной областью высокого структурного качества [11]. В настоящей работе рассматривается влияние разработанной конструкции метаморфного буферного слоя на электрофизические характеристики кристаллов pin-фотодиода.

2. Экспериментальная часть

Образцы гетероструктур с метаморфным буферным слоем для pin-фотодиодов выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на легированных подложках n^+ - InP (100) качества "epi-ready" с использованием промышленной установки молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) Riber MBE49. Конструкция гетероструктуры для pin-фотодиода изображена на рис. 1. Гетероструктура содержала область p^+ - $\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$, слой n - $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ толщиной 1500 нм, выступающий в роли i-области поглощения ИК излучения, градиентный метаморфный буферный слой n^+ - InAlAs переменного состава толщиной 2 мкм и решеточно-согласованный слой

p^+ - $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$	20 нм
p^+ - $\text{In}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{As}$	600 нм
n - $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$	1,5 мкм
буфер n^+ - $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ $x=0.52 \rightarrow 0.86$	2 мкм
n^+ - $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$	100 нм
подложка n^+ - InP	

Рис. 1. Конструкция гетероструктуры для pin-фотодиода

$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ толщиной 100 нм. Слои от подложки вплоть до активной области InGaAs легировались кремнием (n^+), а контактные слои – бериллием (p^+). Область InGaAs была легирована до степени $(0.5-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Метаморфный буферный слой $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ был сформирован путем линейного увеличения мольной доли In от 0.52 до 0.86 при постоянной температуре подложки с тремя тонкими вставками $[\text{InAs/InAlAs}] \times 3$ через каждые 0.5 мкм. В конце роста градиентного слоя был осуществлен пиковый отжиг с последующим опусканием температуры подложкодержателя. Подробно технология эпитаксиального выращивания гетероструктуры метаморфного буфера для pin-фотодиода описана в работе [11].

На рис. 2 приведена дифракционная кривая от тестовой структуры. На рентгенодифракционной картине образца присутствуют пики от подложки InP , от слоя InGaAs и метаморфного буфера InAlAs с линейным градиентом состава. Исследования методом рентгеновской дифракции производились на дифрактометре ДРОН-8 с установленным монохроматором Бартельса и острофокусной рентгеновской трубкой с типом излучения $\text{CuK}\alpha_1 = 0.15406 \text{ нм}$. Дифракционный максимум от слоя InGaAs соответствует расчетному максимуму от полностью релаксированного слоя с составом около 83 %.

Для проведения электрофизических измерений на данной гетероструктуре методом взрывной фотолитографии по двойной фоторезистивной маске были сформированы омические контакты p - и n -типа на основе невжигаемой системы металлов Ti/Pt/Au , а также контактные площадки анода и катода на основе металлизации V/Au . Диаметр фоточувствительной площадки диода составил 140 мкм. Фотография изготовленных кристаллов фотодиодов, полученная с помощью оптического микроскопа, представлена на рис. 3. Изготовленные кристаллы pin-фотодиодов затем исследовались электрофизическими методами с использованием микрозондовой установки SUSS MicroTec PM 8 при температуре 295 К.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Вольт-амперные характеристики

Показателем эффективности выбранного дизайна метаморфного буферного слоя может являться темновая вольт-амперная характеристика изготовленного фотодиода. Темновые вольт-амперные характеристики нескольких фотодиодов со средней части пластины представлены

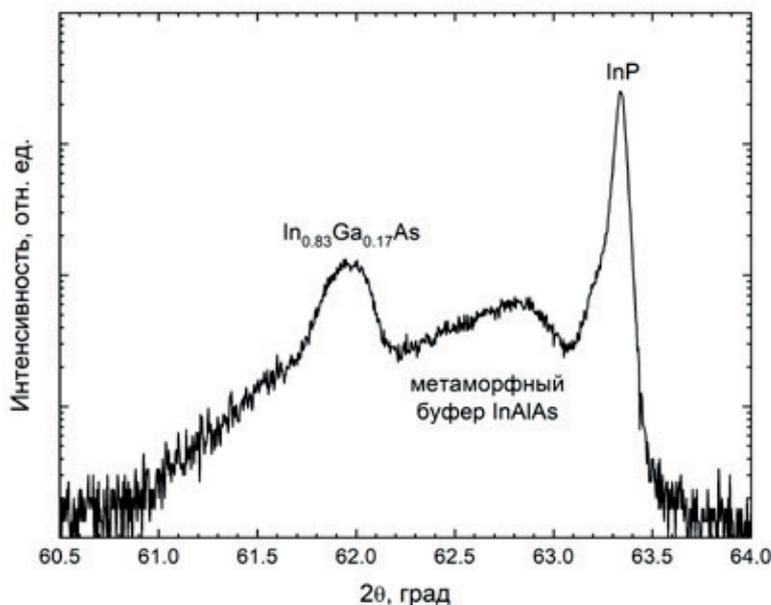


Рис. 2. Рентгенодифракционная кривая гетероструктуры относительно симметричного рефлекса InP (004)

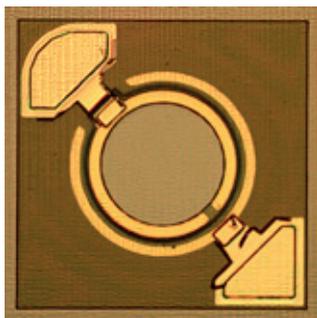


Рис. 3. Фотография кристалла pin-фотодиода

на рис. 4. Они были получены с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A в диапазоне напряжений смещения V от -1 до 0.25 В с шагом измерения 5 мВ. На рисунке отчетливо наблюдаются прямая и обратная ветви, имеющие строго асимметричный вид, характерный для диода. Обратная ветвь токов, изначально расположенная в третьем квадранте, была отражена в положительную полуплоскость для удобства отображения в логарифмическом масштабе. Область наиболее резкого возрастания темнового тока находится при малых обратных напряжениях смещения до 100 мВ. Обратной ветви соответствуют низкие значения темновых токов: ~ 10 мкА при обратном напряжении смещения 1 В и ~ 300 нА при 10 мВ соответственно.

Шунтирующее сопротивление фотодиода представляет собой сопротивление несмещенного $p-n$ перехода. На практике оно обыч-

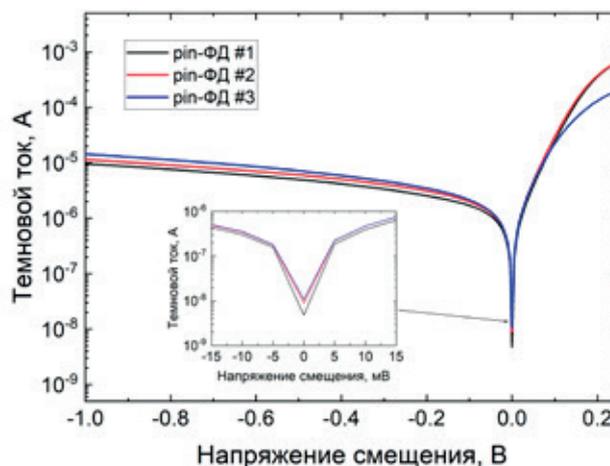


Рис. 4. Темновые вольт-амперные характеристики кристаллов pin-фотодиодов при температуре 295 К

но определяется по значению тока при напряжении смещения 10 мВ $< kT/q$ при комнатной температуре $T = 295$ К (где k – постоянная Больцмана, q – элементарный заряд), в соответствии с законом Ома: $R_0 = \frac{dU}{dI}$. Рассчитанное таким образом шунтирующее сопротивление составило в среднем ~ 25 кОм, что соответствует произведению $R_0 A \sim 4$ Ом·см², где A – площадь поперечного сечения фотодиода.

При воздействии на кристаллы pin-фотодиодов источником инфракрасного излучения с широким спектром с максимумом интенсивности в области 2.5 мкм наблюдалось возрастание значений токов обратной ветви примерно на поря-

док. Этот результат свидетельствует об успешной генерации электронно-дырочных пар в *i*-области фотодиода. Таким образом, продемонстрировано, что выращенная гетероструктура может использоваться для изготовления фотодетекторов ближнего ИК излучения.

Для фотодетекторов темновой ток является наиболее существенным параметром, влияющим на соотношение сигнал-шум и обнаружительную способность. Существует несколько основных механизмов протекания темнового тока в фотодиодах: диффузионный ток неосновных носителей заряда, генерационно-рекомбинационный ток в области обеднения, и ток туннелирования через глубокие примесные уровни [3]. Кроме того, вклад в темновой ток может вносить поверхностная утечка носителей с боковых стенок меза-структуры [12]. Для более точного понимания внутренних процессов в фотодиоде необходимо выявить преобладающий механизм, который может определяться по зависимости величины темнового тока фотодиода от температуры. Эта зависимость в общем виде является экспоненциальной вида $I_T \sim \exp(-E_a/kT)$, однако для различных механизмов темнового тока отличаются энергии активации E_a в показателе экспоненты. Для механизма диффузионного тока энергия активации составляет порядка ширины запрещенной зоны полупроводникового материала E_g , для случая генерационно-рекомбинационного – порядка $E_g/2$, а для туннелирования через глубокие уровни и поверхностных утечек – $E_g/4$ [12]. В литературе было описано преобладающее влияние токов генерационно-рекомбинационной природы и туннелирования через

ловушки [2, 3]. Действительно, твердый раствор InGaAs при высокой доле индия становится узкозонным материалом. Это может быть одной из причин резкого возрастания генерационно-рекомбинационной компоненты темнового тока по сравнению с решеточно-согласованными гетероструктурами. Однако большое количество дислокаций, характерных для гетероструктур с метаморфными буферными слоями, могут являться источником дополнительных уровней в запрещенной зоне. Поэтому вклад в темновой ток имеет смешанную природу. В рамках данной работы удалось наблюдать снижение темнового тока, соответствующего напряжению –10 мВ, в 4 раза при термоэлектрическом охлаждении кристаллов pin-фотодиодов на 10 градусов (рис. 5). Для уточнения механизма, ответственного за величину темнового тока, нужны дополнительные исследования в более широком диапазоне температур до 77 К.

3.2. Вольт-фарадные характеристики

Стандартные вольт-фарадные характеристики pin-фотодиодов были получены микроскопическим методом с помощью прецизионного лабораторного измерителя LCR Agilent E4980A на частотах 200 кГц и 1 МГц в диапазоне напряжений обратного смещения от 0 до 3 В. Типичные вольт-фарадные характеристики представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, вольт-фарадные кривые практически совпадают при различных частотах. Емкость фотодиода в отсутствие смещения составила порядка 14 пФ и далее уменьшалась с увеличением обратного напряжения. В диапазоне обратных напряжений до 2 В кри-

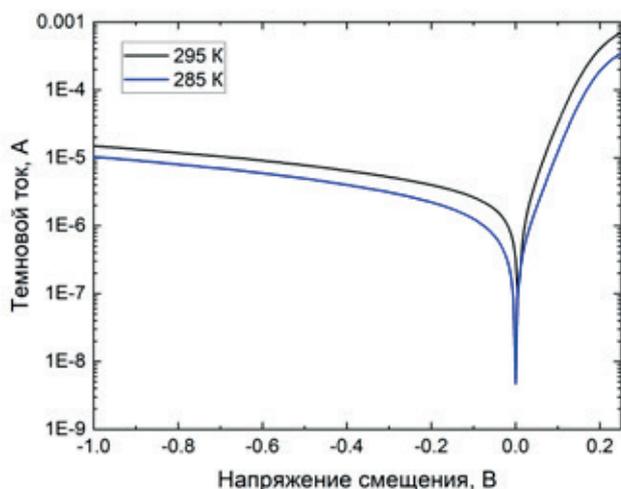


Рис. 5. Темновые вольт-амперные характеристики одного из кристаллов pin-фотодиодов при различных температурах

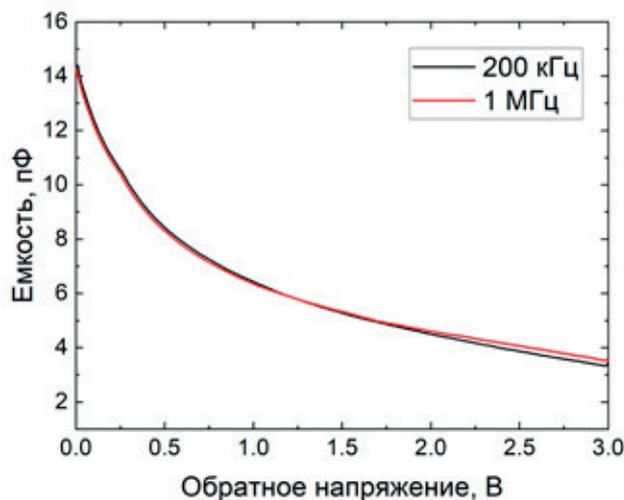


Рис. 6. Вольт-фарадные характеристики кристаллов pin-фотодиодов при 295 К

вые $1/C^2(V)$ характеризуются высокой линейностью с коэффициентом наклона, практически не зависящим от частоты сигнала (рис. 7), что может свидетельствовать о резком характере полученного p - n перехода [13].

4. Заключение

В ходе данной работы были изготовлены кристаллы pin -фотодиодов ближнего ИК диапазона на основе гетероструктур $InAlAs/In_{0.83}Ga_{0.17}As/InP$ с метаморфным буферным слоем. Измеренные электрофизические характеристики кристаллов pin -фотодиодов с диаметром чувствительной площадки 140 мкм составили: темновой ток ~ 300 нА при обратном напряжении смещения 10 мВ, шунтирующее сопротивление ~ 25 кОм, шунтирующая емкость ~ 14 пФ. Сравнительно малые темновые токи являются признаком успешного сдерживания появления проникающих дислокаций в активной области гетероструктуры – основных источников шумов и утечек в активной области прибора. Данные результаты свидетельствуют о перспективности предложенной конструкции метаморфных буферных слоев гетероструктуры для изготовления pin -фотодиодов спектрального диапазона 2.2–2.6 мкм.

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. Бурлаков И. Д., Гринченко Л. Я., Дирочка А. И., Залетаев Н. Б. Детекторы коротковолнового ИК-диапазона на основе $InGaAs$ (обзор). *Успехи прикладной физики*. 2014;2(2). Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21505376>
2. Chen X. Y., Gu Y., Zhang Y. G., ... Zhu Y. $In_{0.83}Ga_{0.17}As$ photodetectors with different doping concentrations in the absorption layers. *Infrared Physics & Technology*. 2018;89: 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2018.01.029>
3. Ji X., Liu B., Tang H., ... Yan F. 2.6 μm MBE grown $InGaAs$ detectors with dark current of SRH and TAT. *AIP Advances*. 2014;4(8): 087135. <https://doi.org/10.1063/1.4894142>
4. Rogalski A. Infrared detectors: status and trends. *Progress in Quantum Electronics*. 2003;27(2-3): 59–210. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00024-1)

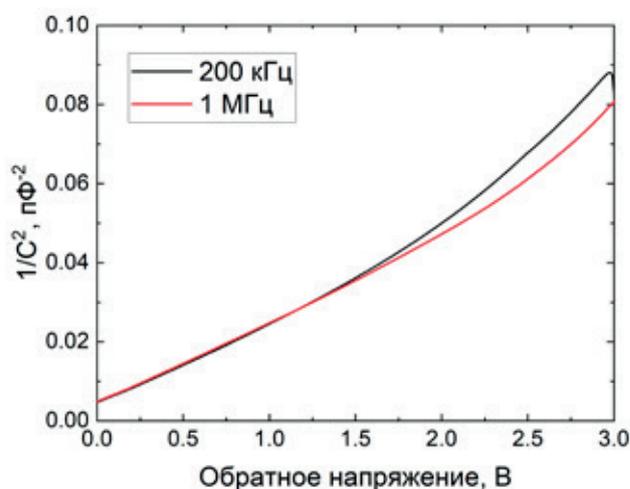


Рис. 7. Зависимость $1/C^2$ от приложенного напряжения для кристаллов pin -фотодиодов при 295 К

5. Gendry M., Drouot V., Santinelli C., Hollinger G. Critical thicknesses of highly strained $InGaAs$ layers grown on InP by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1992;60(18): 2249–2251. <https://doi.org/10.1063/1.107045>

6. Beam E. A., Temkin H., Mahajan S. Influence of dislocation density on IV characteristics of InP photodiodes. *Semiconductor Science and Technology*. 1992;7(1A): A229. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/7/1A/044>

7. Tersoff J. Dislocations and strain relief in compositionally graded layers. *Applied Physics Letters*. 1993;62(7): 693–5. <https://doi.org/10.1063/1.108842>

8. Karachinsky L. Y., Kettler T., Novikov I. I., ... Vasil'Ev A. P. Metamorphic 1.5 μm -range quantum dot lasers on a $GaAs$ substrate. *Semiconductor Science and Technology*. 2006;21(5): 691. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/5/022>

9. Egorov A. Yu., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Babichev A. V., Berezovskaya T. N., Nevedomskiy V. N. Metamorphic distributed Bragg reflectors for the 1440–1600 nm spectral range: Epitaxy, formation, and regrowth of mesa structures. *Semiconductors*. 2015;49(10): 1388–1392. <https://doi.org/10.1134/S1063782615100073>

10. Egorov A. Yu., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Babichev A. V., Nevedomskiy V. N., Bugrov V. E. Optical properties of metamorphic $GaAs/InAlGaAs/InGaAs$ heterostructures with $InAs/InGaAs$ quantum wells, emitting light in the 1250–1400-nm spectral range. *Semiconductors*. 2016;50(5): 612–615. <https://doi.org/10.1134/S1063782616050079>

11. Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В. Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для $InGaAs/InP$ фотодетекторов

с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

12. Liu Y., Ma Y., Li X., ... Fang J. Surface leakage behaviors of 2.6 μm $\text{In}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ photodetectors as a function of mesa etching depth. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2020;56(2): 1–6. <https://doi.org/10.1109/JQE.2020.2970745>

13. Sze S. M., Li Y., Ng K. K. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons; 2021. 994 p.

Информация об авторах

Елена Игоревна Василькова, аспирант, инженер, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>
elenvasilkov@gmail.com

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>
zzzavr@gmail.com

Ксения Юрьевна Шубина, к. ф.-м. н., н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1835-1629>
rein.raus.2010@gmail.com

Кирилл Олегович Воропаев, начальник группы, АО «ОКБ Планета» (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6159-8902>
kirill.voropaev@novsu.ru

Андрей Андреевич Васильев, инженер-технолог, АО «ОКБ Планета» (Великий Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-2615-6795>
Wasiliew.andre@yandex.ru

Леонид Яковлевич Карачинский, д. т. н., г. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; в. н. с., Национальный исследовательский университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5634-8183>
karach@switch.ioffe.ru

Иннокентий Игоревич Новиков, к. ф.-м. н., с. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; с. н. с., Национальный исследовательский университет ИТМО (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1983-0242>
novikov@switch.ioffe.ru

Олег Вячеславович Баранцев, студент, лаборант, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-6873-8488>
ovbarantsev@gmail.com

Максим Сергеевич Соболев, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>
sobolevsms@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 06.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12217>

Влияние плазмонных наночастиц Au на ИК люминесценцию ансамбля квантовых точек Ag₂S

И. Г. Гревцева[✉], О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, С. В. Асланов, А. Н. Латышев, М. С. Асташкина

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

Аннотация

Экспериментально установлены люминесцентные проявления взаимодействия квантовых точек (КТ) Ag₂S с наностержнями (НСт) Au в зависимости от степени перекрытия соответствующих полос люминесценции и пиков плазмонного резонанса. В условиях спектрального резонанса показана возможность управления интенсивностью люминесценции КТ за счет изменения взаимодействия с НСт Au при вариации расстояния между компонентами плазмон-экситонной смеси, которое в свою очередь определяет влияние ближнего поля металлических наночастиц на фотопроцессы в КТ Ag₂S.

Расстройка спектрального резонанса за счет изменения длины НСт Au приводит к асимметрии спектрального контура полосы свечения КТ Ag₂S, которая может быть обусловлена проявлением эффекта Фано при плазмон-экситонном взаимодействии с учетом неоднородного уширения соответствующих полос.

Ключевые слова: квантовая точка, плазмонные наночастицы, плазмонный резонанс, ИК люминесценция, плазмон-экситонное взаимодействие

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3746.2022.1.2.

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., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В., Латышев А. Н., Асташкина М. С. Влияние плазмонных наночастиц Au на ИК люминесценцию ансамбля квантовых точек Ag₂S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 424–430. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12217>

For citation: Grevtseva I. G., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Aslanov S. V., Latyshev A. N., Astashkina M. S. Effect of plasmonic Au nanoparticles on IR luminescence of Ag₂S quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 424–430. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12217>

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

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



1. Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) представляют собой актуальные объекты исследования в силу их размерно-зависимых спектрально-люминесцентных свойств, обеспечивающих управление максимумами соответствующих спектров за счет вариации размером без изменения химического состава нанокристаллов [1–9]. Столь уникальные спектральные свойства коллоидных КТ делают их перспективными материалами для широкого круга практических приложений современной фотоники, в том числе оптоэлектроники [1, 2, 7–9], люминесцентной и биосенсорики [2, 5, 6], фотокатализа [1–4] и др.

Дополнительные возможности для управления спектрально-люминесцентными свойствами КТ дает использование эффектов экситон-экситонного и плазмон-экситонного взаимодействия [10–21]. Плазмон-экситонное взаимодействие, реализующееся при ассоциации коллоидных КТ с плазмонными наночастицами, приводит к ярким эффектам [12–21]. Физический механизм плазмон-экситонных эффектов связан с взаимным ближнепольным взаимодействием КТ и НЧ, при котором НЧ выполняет роль как источника сильной поляризации окружения, так и нанорезонатора, концентрирующего энергию поля [13, 14, 17]. Значительный ряд экспериментальных исследований, реализованных преимущественно в рамках методик спектроскопии одиночных объектов, демонстрирует рост интенсивности люминесценции КТ с одновременным уменьшением ее длительности в присутствии плазмонных НЧ, что интерпретируется как проявление эффекта Парселла [12, 13, 18–21]. В зависимости от величины взаимного расстояния компонентов плазмон-экситонной структуры и спектральной настройки резонансов в спектрах люминесценции и экстинкции плазмонных НЧ вероятно наблюдение эффекта квантовой интерференции (эффекта Фано), а также расщепления спектров люминесценции в условиях сильной плазмон-экситонной связи (расщепление Раби) [13, 15–17]. Развитие приложений, связанных с использованием плазмон-экситонных эффектов в люминесцентной сенсорике, требует понимания возникающих между НЧ и КТ взаимодействий, а также их проявления в люминесценции ансамблей КТ [18, 19, 22–24]. Дисперсия КТ по размерам в ансамбле предполагает заметное уширение их полосы люминесценции, а также отстройку от спектрального ре-

зонанса, что определяет эффекты взаимодействия в результирующих спектральных свойствах плазмон-экситонных наноструктур [18, 19, 22–24]. Кроме того, необходимые условия для наблюдения эффектов плазмон-экситонного взаимодействия (спектральный резонанс пика экстинкции НЧ и полосы люминесценции КТ, расстояние между компонентами) предполагают наличие других, сопутствующих процессов взаимодействия, в частности, безызлучательный перенос энергии между КТ и НЧ [25], а также фотоиндуцированный перенос заряда [26, 27]. В связи с этим проявление эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах ансамблей коллоидных КТ может значительно отличаться от проявления этих эффектов для одиночного излучателя.

Данная работа посвящена экспериментальному установлению влияния плазмонных наностержней (НСт) Au на ловушечную ИК люминесценцию ансамблей КТ Ag_2S в зависимости от степени перекрытия пика плазмонного резонанса и полосы люминесценции.

2. Методики и объекты исследования

Синтез коллоидных КТ Ag_2S осуществляли в этиленгликоле. В качестве пассивирующего лиганда использовали молекулы 2-меркаптопропионовой кислоты (2-МРА) [28]. Методика синтеза предполагала смешивание прекурсоров AgNO_3 и 2-МРА в молярном соотношении 1:2 в 30 мл этиленгликоля. Управление размером частиц и положением максимума люминесценции в рамках данного подхода достигали путем экспонирования коллоидного раствора КТ Ag_2S излучением с длиной волны 405 нм (100 мВт) в течение 20 часов. Для удаления побочных продуктов реакции коллоидные КТ Ag_2S осаждали при помощи центрифугирования и повторного растворения в этиленгликоле.

Плазмонные НСт Au были получены в рамках водного синтеза с использованием молекул цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ), которые образуют цилиндрические мицеллы, тем самым определяя анизотропные условия для роста НСт [18]. В рамках данного подхода к синтезу управление длиной НСт Au достигали путем добавления в реакционный раствор AgNO_3 . Изменение длины НСт Au позволяет управлять положением пика экстинкции продольного плазмонного резонанса НСт Au, обеспечивая при этом спектральный резонанс с полосой люминесценции КТ Ag_2S .

Формирование плазмон-экситонных смесей осуществляли путем внесения в коллоидный раствор КТ Ag_2S раствор НСт Au в концентрационном соотношении $\sim 10^4:1$ шт. соответственно. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств смесей КТ Ag_2S и НСт Au в качестве образцов сравнения служили растворы, содержащие отдельно КТ Ag_2S и НСт Au в концентрациях, эквивалентных вводимым при формировании их смесей.

Структурные данные КТ Ag_2S и НСт Au устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) и ПЭМ высокого разрешения JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan). Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Спектры люминесценции и кинетику затухания люминесценции КТ Ag_2S исследовали с помощью USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp 260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для возбуждения люминесценции использовали лазерный диод LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм (200 мВт).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства

Анализ ПЭМ изображений КТ Ag_2S показал формирование отдельных нанокристаллов со средним размером 2.8 ± 0.5 нм с дисперсией в ансамбле $\sim 30\%$, что обусловлено избранным подходом коллоидного синтеза в водном растворе (рис. 1а).

По данным ПЭМ изображений установлено формирование НСт Au со средними значениями длины 30 ± 5 нм, 35 ± 5 нм и диаметра 9 ± 2 нм (рис. 1б), а также НСт Au со средним значением длины 45 ± 5 нм и диаметра 9 ± 2 нм (рис. 1в). Дисперсия НСт Au в ансамбле не превышала 30% (рис. 1б, в).

Данные ПЭМ высокого разрешения (рис. 1г) показали скопление сферических наночастиц вблизи цилиндрических наночастиц. При этом межплоскостное расстояние ~ 0.251 нм сферических наночастиц соответствует кристаллографической плоскости (022) моноклинной кристаллической решетки Ag_2S , а межплоскостное расстояние 0.237 нм цилиндрических наночастиц соответствует кристаллографической плоскости (111) кубической границентрированной кристаллической решетки Au (рис. 2г).

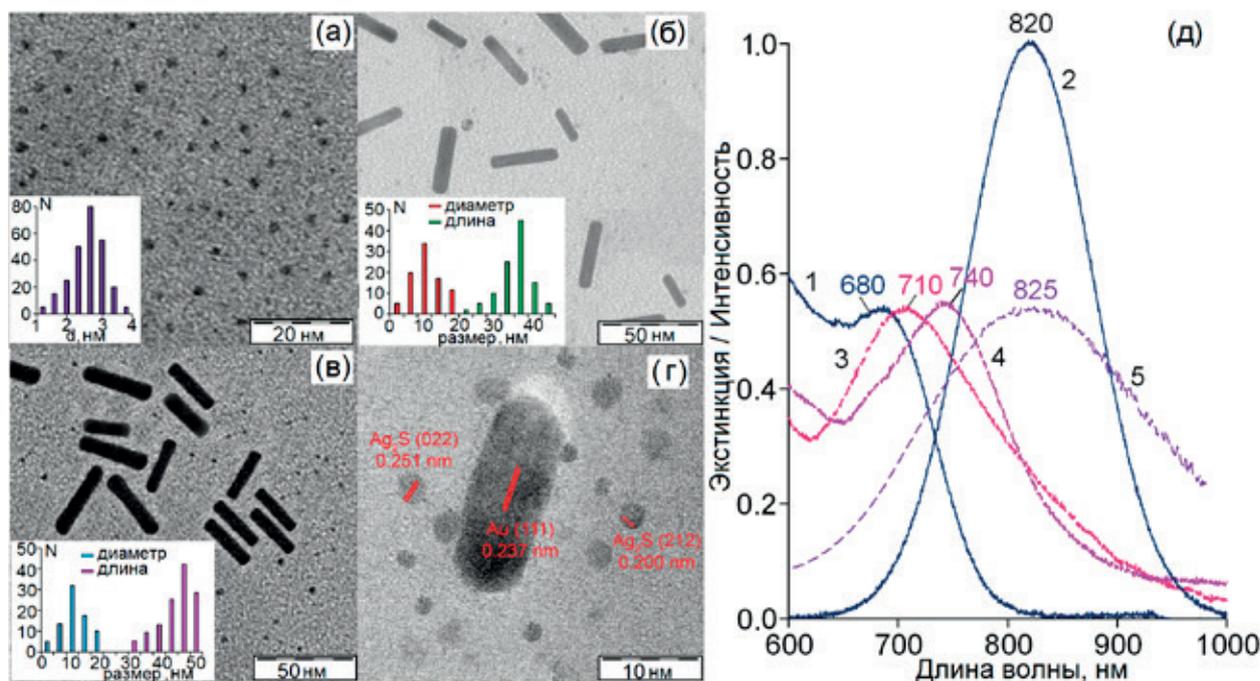


Рис. 1. ПЭМ изображение КТ Ag_2S – (а); ПЭМ изображение НСт Au средней длиной 30 нм и 35 нм – (б); ПЭМ изображение НСт Au средней длиной 45 нм – (в); ПЭМ изображение высокого разрешения смесей КТ Ag_2S и НСт Au – (г); спектр оптического поглощения (1) и люминесценции (2) КТ Ag_2S , спектры экстинкции НСт Au со средними значениями длины 30 нм (3), 35 нм (4) и 45 нм (5) – (д)

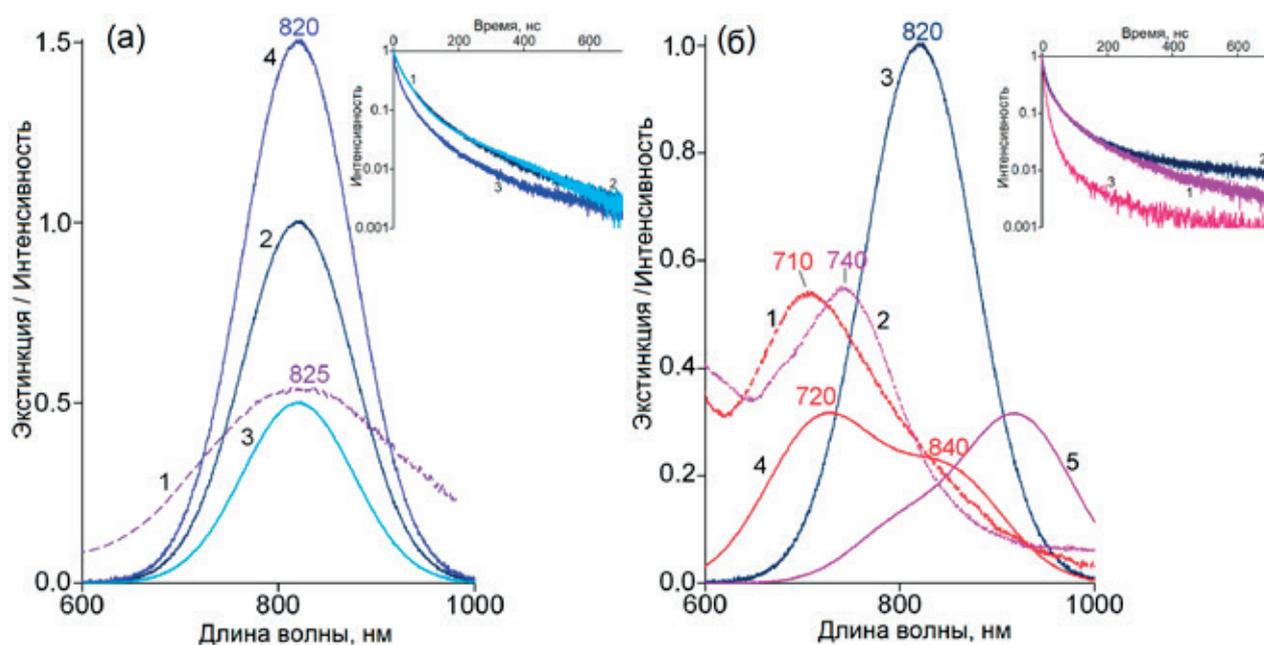


Рис. 2. Спектр экстинкции НСт Au средней длиной 45 нм (1), спектры люминесценции свободных КТ Ag_2S (2), в присутствии плазмонных НСт Au (3) и в присутствии плазмонных НСт Au и полимера (4) – (а). Спектр экстинкции НСт Au средней длиной 30 нм (1) и 35 нм (2), спектры люминесценции свободных КТ Ag_2S (3), в присутствии плазмонных НСт Au средней длиной 30 нм (4) и в присутствии плазмонных НСт Au средней длиной 35 нм (5) – (б)

3.2. Спектрально-люминесцентные свойства

В спектре оптического поглощения КТ Ag_2S в области 680 нм наблюдается ярко-выраженная особенность, которая соответствует основному экситонному переходу в оптическом поглощении КТ, характерного для носителей заряда, испытывающих конфинмент в нанокристаллах (рис. 1д, кривая 1). Спектр оптического поглощения соответствует КТ Ag_2S со средним размером 2.7 нм [28], что хорошо согласуется с данными ПЭМ изображений (рис. 1а). Для исследуемых коллоидных КТ Ag_2S характерна люминесценция с максимумом полосы при 820 нм (рис. 1д, кривая 2). Стоксов сдвиг составляет 0.31 эВ (140 нм). Согласно данным работы [29], люминесценция КТ Ag_2S есть результат излучательной рекомбинации дырок с локализованными на уровнях структурно-примесных дефектов электронами.

Морфология и среднее значение длины НСт Au 30, 35 и 45 нм обеспечивают расположение пиков продольного плазмонного резонанса при 710, 740 и 825 нм соответственно (рис. 1д, кривые 3, 4, 5). Таким образом, НСт Au средней длиной 30 и 35 нм обеспечивают отстройку спектрального резонанса продольного плазмонного пика НСт Au от полосы люминесценции КТ Ag_2S

на 110 и 80 нм соответственно (рис. 1д, кривые 2, 3, 4). В свою очередь, НСт Au длиной 45 нм обеспечивают значительный спектральный резонанс пика продольной моды НСт Au со спектром люминесценции КТ Ag_2S (рис. 1д, кривые 2, 5).

Формирование плазмон-экситонных структур на основе КТ Ag_2S и НСт Au, обеспечивающих значительное спектральное перекрытие пика продольного плазмонного резонанса НСт и полосы люминесценции КТ, приводит к снижению интенсивности свечения КТ Ag_2S в 2.5 раза (рис. 2а, кривые 1–3) при неизменном времени затухания люминесценции КТ Ag_2S (рис. 2а, врезка, кривые 1, 2). Обнаруженные закономерности обычно интерпретируются как фотоиндуцированный перенос заряда от КТ Ag_2S к НСт Au [18, 26, 27]. Вместе с тем авторами работы [30] в рамках простой классической модели вынужденных и спонтанных дипольных переходов в двухуровневой системе вблизи металлической НЧ показано, что снижение интенсивности свечения излучателя с сохранением его времени жизни вблизи поверхности металлической НЧ может быть обусловлено высоким поглощением энергии волны НЧ. При этом увеличение расстояния между компонентами плазмон-экситонной смеси в одних случаях приводит к усилению, а в других

– к снижению интенсивности свечения излучателя, что определяется взаимной ориентацией дипольного момента перехода излучателя из основного в возбужденное состояние и поля металлической НЧ, которая сильно зависит от расстояния между компонентами смеси [30]. Пространственное разделение компонентов смеси за счет внесения полимера в плазмон-экситонную смесь обеспечивает увеличение квантового выхода свечения КТ Ag_2S от 5 до 7.5 % (рис. 2а, кривые 2, 4). Незначительный рост квантового выхода люминесценции может быть обусловлен значительным вкладом в результирующие люминесцентные свойства плазмон-экситонных смесей неизменного свечения КТ Ag_2S , свободных от взаимодействия с НСт Au. Увеличение квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S в присутствии плазмонных НСт Au сопровождается сокращением времени затухания люминесценции от 77 до 58 нс (рис. 2а, врезка, кривые 1,3), что может указывать и на реализацию эффекта Парселла в исследуемых плазмон-экситонных смесях [12, 13, 18–21, 31].

Наиболее интересные закономерности обнаружены в случае плазмон-экситонных смесей на основе КТ Ag_2S и металлических НСт Au длиной 30 и 35 нм, обеспечивающих отстройку спектрального резонанса экстинкции НСт от полосы люминесценции КТ на 80–110 нм (рис. 2а, кривые 1–3). В этом случае наблюдается асимметрия контура полосы люминесценции КТ Ag_2S , которая проявляется в снижении пиковой интенсивности свечения (820 нм) с одновременным увеличением интенсивности на краю полосы в области 720 нм (рис. 2а, кривая 4) или в области 900 нм (рис. 2а, кривая 5) при отстройке спектрального резонанса на 110 и 80 нм соответственно. При этом установлено увеличение среднего времени затухания люминесценции от 94 до 115 нс на длине волны 720 нм (900 нм) (рис. 2а, врезка, кривые 1, 2) и его уменьшение от 94 до 16 нс на длине волны 820 нм (рис. 2а, врезка, кривые 1, 3). Наблюдаемые спектральные закономерности являются проявлением экситон-плазмонного взаимодействия и могут быть интерпретированы как эффект Фано [13, 15–17]. Немонотонное изменение спектрального контура полосы люминесценции КТ Ag_2S при изменении отстройки спектрального резонанса плазмонного пика НСт Au от полосы люминесценции КТ Ag_2S в пределах 30 нм (рис. 2б, кривые 1, 2, 4, 5) может быть обусловлено дисперсией по размеру и разбросом расстояний меж-

ду компонентами в плазмон-экситонной смеси и др. Таким образом, полученные экспериментальные данные, безусловно, требуют теоретического описания для каждого конкретного случая. В свою очередь учет параметров ансамбля излучателей и плазмонных наночастиц в рамках теоретического описания, наблюдаемых экспериментально эффектов плазмон-экситонного взаимодействия, является сложной задачей и требует отдельного и подробного рассмотрения.

4. Заключение

В работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах коллоидных КТ Ag_2S в зависимости от степени перекрытия их полосы люминесценции с пиком плазмонного резонанса металлических НСт Au. Установлено, что в условии спектрального резонанса соответствующих пиков управление квантовым выходом люминесценции достигается за счет изменения расстояния между компонентами плазмон-экситонной смеси. В свою очередь, отстройка от спектрального резонанса на 80–110 нм за счет изменения длины НСт Au приводит к снижению квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S и асимметрии контура полосы люминесценции КТ Ag_2S . Такое поведение люминесцентных свойств является результатом реализации эффекта Фано, спектральное проявление которого осложнено влиянием дисперсии КТ в ансамбле и разбросом взаимных расстояний компонентов.

Заявленный вклад авторов

Гревцева И. Г. – постановка задачи, развитие методологии, проведение исследований, написание и редактирование текста. Овчинников О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Смирнов М. С. – концепция исследования, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста. Асланов С. В. – проведение исследований, написание обзора. Асташкина М. С. – проведение исследований, 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. Cotta M. A. Quantum dots and their applications: What lies ahead? *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3(6): 4920–4924. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01386>
2. Bera D., Qian L., Tseng T. K., Holloway P. H. Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*. 2010;3(4): 2260–2345. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
3. Reshma V. G., Mohanan P.V. Quantum dots: applications and safety consequences. *Journal of Luminescence*. 2019;205: 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.015>
4. Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Ovchinnikov O. V., ... Kondratenko T. S. Photosensitising reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with PbS quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>
5. Caponetti V., Trzcinski J. W., Cantelli A., ... Montalti M. Self-assembled biocompatible fluorescent nanoparticles for bioimaging. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7:168. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00168>
6. 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. *American Chemical Society*. 2012;134(1): 79–82. <https://doi.org/10.1021/ja2089553>
7. Park Y. S., Roh J., Diroll B. T., Schalle R. D., Klimov V. I. Colloidal quantum dot lasers. *Nature Reviews Materials*. 2021;6(5): 382–401. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00274-9>
8. Gurchenko V. S., Mazinov A. S., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Nesterenko L. P., Ovchinnikov O. V. Photoelectric response in sandwich structures based on condensed layers of Ag₂S quantum dots passivated with thioglycolic acid. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 190–197. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>
9. 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>
10. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Kondratenko T. S., ... Perepelitsa A. S. Förster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with thionine molecules. *Journal of Nanoparticle Research*. 2017;19(12): 403. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4093-2>
11. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., ... Kondratenko T. S. Control of direction of nonradiative resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S/TGA QDs with thionine molecules. *Journal of Nanoparticle Research*. 2019;21(4): 67. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4487-4>
12. Guo R., Derom S., Väkeväinen A. I., ... Törmä P. Controlling quantum dot emission by plasmonic nanoarrays. *Optics Express*. 2015;23: 28206–28215. <https://doi.org/10.1364/OE.23.028206>
13. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
14. Gupta S. N., Bitton O., Neuman T., ... Haran G. Complex plasmon-exciton dynamics revealed through quantum dot light emission in a nanocavity. *Nature Communications*. 2021;12: 1310. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21539-z>
15. He Y., Zhu K.-D. Fano effect and quantum entanglement in hybrid semiconductor quantum dot-metal nanoparticle system. *Sensors*. 2017;17(6): 1445. <https://doi.org/10.3390/s17061445>
16. Chen H.-J. Fano resonance induced fast to slow light in a hybrid semiconductor quantum dot and metal nanoparticle system. *Laser Physics Letters*. 2020;17: 025201. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab60ac>
17. Westmoreland D. E., McClelland K. P., Perez K. A., Schwabacher J. C., Zhang Z., Weiss E. A. Properties of quantum dots coupled to plasmons and optical cavities. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;151: 210901 <https://doi.org/10.1063/1.5124392>
18. Grevtseva I., Ovchinnikov O., Smirnov M., ... Selyukov A. IR luminescence of plexitonic structures based on Ag₂S/L-Cys quantum dots and Au nanorods. *Optics Express*. 2022;30: 4668–4679. <https://doi.org/10.1364/OE.447200>
19. Derepko V. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., ... Turishchev S. Yu. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence. *Journal of Luminescence*. 2022;248: 118874. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
20. He R., Meunier M., Dong Zh., Liu X. Interplay of Purcell effect and extraction efficiency in CsPbBr₃ quantum dots coupled to Mie resonators. *Nanoscale*. 2023;15: 1652–1660. <https://doi.org/10.1039/D2NR05945B>
21. Borrero Landazabal D., Meza Olivo A., Garay Palmett K., Montiel R. S. Reduction of the fluorescence lifetime of quantum dots in presence of plasmonic nanostructures. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1159: 012004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1159/1/012004>
22. Ruiz D., del Rosal B., Acebrón M., ... Juárez B. H. Ag/Ag₂S nanocrystals for high sensitivity near-infrared luminescence nanothermometry. *Advanced Functional Materials*. 2017;27(6): 1604629-1-9. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604629>
23. Grevtseva I. G., Chevychelova T. A., Derepko V. N., ... Parshina A. S. Spectral manifestations of

the exciton-plasmon interaction of Ag₂S quantum dots with silver and gold nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>

24. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., ... Kondratenko T. S. Luminescent properties of colloidal mixtures of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S quantum dots and gold nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 49–55. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3302>

25. Oh E., Huston A. L., Shabaev A., ... Medintz I. L. Energy transfer sensitization of luminescent gold nanoclusters: more than just the classical Förster mechanism. *Scientific Reports*. 2016;6: 35538. <https://doi.org/10.1038/srep35538>

26. Kamat P. V., Shinghavi B. Interparticle electron transfer in meta/semiconductor composites. Picosecond dynamics of CdS-capped gold nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101: 7675–7679. <https://doi.org/10.1021/jp9709464>

27. Mondal N., Samanta A. Ultrafast charge transfer and trapping dynamics in a colloidal mixture of similarly charged CdTe quantum dots and silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120: 650–658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08630>

28. Ovchinnikov O. V., Aslanov S. V., Smirnov M. S., ... Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag₂S/2-MPA quantum dots. *RSC Advances*. 2019;9: 37312–37320. <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>

29. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2020;227: 117526. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117526>

30. Зейниденов А. К., Ибраев Н. Х., Кучеренко М. Г. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе. *Вестник ОГУ*. 2014;9(170): 96–102. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23161960>

31. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. In: *Confined Electrons and Photons*. Burstein E., Weisbuch C. (eds). NATO ASI

Series. Springer, Boston, MA. 1995. vol. 340. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1963-8_40

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

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

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

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

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

Асланов Сергей Владимирович, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3961-2480>
windmaster7@yandex.ru

Асташкина Марина Сергеевна, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

marina_kush@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023; одобрена после рецензирования 06.12.2023; принята к публикации 15.12.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>**Формирование гибридных наноструктур на основе квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и наночастиц серебра для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете**А. И. Звягин[✉], Т. А. Чевычелова, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников, А. Н. ЛатышевФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Целью данной работы является установление оптимальных условий формирования гибридных наноструктур на основе квантовых точек и наночастиц металлов, имеющих нелинейно-оптический отклик в ближнем ультрафиолете. Актуальность данной работы подтверждается необходимостью создания пассивных устройств управления параметрами лазерного излучения в присутствии полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и плазмонных наночастиц (НЧ). Методом Z-сканирования установлены проявления взаимодействия в нелинейно-оптическом отклике КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и сферических НЧ Ag (10 нм) в поле лазерных импульсов 10 наносекундной длительности на длине волны зондирующего излучения 355 нм. Проявления формирования гибридных наноструктур установлены методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Взаимодействие коллоидных КТ и НЧ проявляется в тушении рекомбинационной люминесценции первых с пиком на длине волны 450–480 нм. Для ансамблей коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ средним размером (2.0, 2.2, 2.4 нм) установлена нелинейная рефракция (дефокусировка) 10 нс лазерных импульсов в ближнем ультрафиолете (355 нм), коэффициент которой увеличивался с ростом КТ. Установлено, что при взаимодействии КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ с НЧ Ag наблюдается подавление нелинейной рефракции на фоне двенадцатикратного усиления коэффициента нелинейного поглощения. Сделано заключение о том, что наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений нелинейно-оптического отклика является поляризующее действие плазмонных НЧ Ag.

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

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

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

Для цитирования: Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Латышев А. Н. Формирование гибридных наноструктур на основе квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и наночастиц серебра для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;25(3): 431–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

For citation: Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N. Formation of hybrid nanostructures based on $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ quantum dots and silver nanoparticles for nonlinear optical applications in the near ultraviolet. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 431–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

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

© Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Латышев А. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Взаимодействие НЧ благородных металлов и полупроводниковых коллоидных КТ и молекул красителей может существенно влиять на оптические свойства последних [1, 2]. В последнее время в научной литературе наблюдается обширный интерес к исследованиям гибридных наноструктур, для которых характерно проявление плазмон-экситонного взаимодействия [3–9]. Такие наносистемы интересны с точки зрения управления люминесцентными, спектральными и нелинейно-оптическими свойствами компонентов за счет обмена электронными возбуждениями между КТ и НЧ, эффектов Раби, Фано, Парселла [1, 5, 6, 10–14]. Наибольшее внимание уделяется анализу проявлений плазмон-экситонного взаимодействия в спектральных и люминесцентных свойствах подобных наносистем, в то время как нелинейно-оптический отклик остается практически не изученными, несмотря на перспективу их активного использования для управления интенсивностью и фазой лазерного излучения [4, 5]. В теоретических работах предлагаются модели плазмонного усиления нелинейно-оптических процессов третьего порядка [15] и демонстрируется возможность создания наноструктур со сверхбыстрым откликом и возможностью уменьшения размеров нелинейно-оптических компонентов [16]. Помимо этого, есть данные о гибридной системе диэлектрик-металл, где наблюдается усиление оптических нелинейностей за счет сильной связи между эpsilon-околоулеевой модой в нанопленке оксида индия и олова (ИТО) и локализованным поверхностным плазмоном в нанополости [17]. В работе указывается на увеличения нелинейного показателя преломления и коэффициента нелинейного поглощения на три и два порядка больше, чем у чистого ИТО соответственно. Плазмонное взаимодействие применяется в усилении таких нелинейных процессов, как генерация второй гармоники и генерация суммарной частоты [18]. Примером этому служит экспериментальная работа [19], где авторами показана возможность усиления до 20 раз выхода сигнала генерации второй гармоники Ti:Sapphire фемтосекундного лазера на наносистеме из наночастиц золота средним размером 80 нм в присутствии квантовых точек CdS средним размером 3 нм. Соотношение КТ к НЧ составляло 200 к 1.

Помимо неорганических плазмон-экситонных наноструктур, наноматериалы на основе красителей и плазмонных наночастиц в послед-

нее время считаются перспективными кандидатами в нелинейной оптике [20]. Существует несколько методов модификации заданных линейных и нелинейных оптических свойств органических красителей [21, 22]. Один из самых простых и эффективных способов – сформировать наноструктуру с наночастицами благородных металлов. Плазмонные наночастицы обладают уникальными оптическими характеристиками, возникающими в результате локализованных поверхностных плазмонных резонансов, которые генерируют интенсивные электромагнитные поля вблизи поверхности наночастиц и могут взаимодействовать с электронными переходами в близлежащих молекулах, таких как органические красители [23, 24]. Сообщается о различных исследованиях по модификации электрических, химических и оптических свойств наноструктур на основе органических красителей и металлических наночастиц, есть работы, рассматривающие модификацию нелинейно-оптического отклика в таких наносистемах [25, 26]. Стимулом к этим исследованиям является тот факт, что наносистема приобретает множество уникальных оптических свойств по сравнению с его компонентами, поскольку наличие плазмонных наночастиц влияет на вероятности оптических переходов в органических красителях [27, 28]. Стоит отметить работу [29] где демонстрируется усиление нелинейной рефракции и нелинейного поглощения органического красителя Метилового оранжевого в присутствии наночастиц серебра и золота в поле наносекундных импульсов второй гармоники $Nd^{3+}:YAG$ лазера. Исследованию подобных эффектов модификации нелинейного поглощения раствора красителя Метиленового голубого в присутствии наночастиц золота, покрытых оболочкой оксида кремния, посвящена наша работа [4], где продемонстрировано усиление обратного насыщения поглощения в красителе. Стоит отметить малое количество работ, рассматривающих нелинейно-оптический отклик в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, в основном рассмотрены свойства стекол и различных нелинейных кристаллов.

Целью данной работы является установление оптимальных условий формирования гибридных наноструктур для нелинейно-оптических приложений в ближнем ультрафиолете. Методом Z-сканирования исследованы нелинейно-оптические свойства квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, пассивированных тиогликолевой кис-

лотой (КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$), со средними размерами 2.0, 2.2 и 2.4 нм в смесях с наночастицами серебра (НЧ Ag) сферической геометрии (10 нм). Образцы зондировали импульсами третьей гармоники $Nd^{3+}:YAG$ лазера (355 нм) с длительностью 10 нс. В нашей работе использовались КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, в первую очередь интересные тем, что их пик экситонного поглощения легко настраивается в рамках синтеза и находится вблизи длины волны зондирующего излучения (355 нм).

2. Экспериментальная часть

Исследуемые образцы КТ и НЧ созданы в рамках методик водного коллоидного синтеза. КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ синтезировали, используя в качестве прекурсоров водный раствор нитратов цинка и кадмия в соотношении 1 к 1. Далее при постоянном перемешивании добавляли в реактор водный раствор тиогликолевой кислоты (TGA), наблюдали образование комплекса $Zn(Cd)-TGA$ (раствор мутнел, pH равнялся 2.4). Корректируя pH до 7 водным 0.1 М раствором NaOH достигали прозрачности раствора. Затем добавляли водный раствор Na_2S , являющийся источником серы. Молярные соотношения прекурсоров $\nu(TGA):\nu(Zn(NO_3)_2(Cd(NO_3)_2)):\nu(Na_2S)$ составляли 2:1:0.5 для квантовых точек со средним размером 2.0 нм. Вариацию размера КТ достигали увеличением соотношения прекурсора серы до 0.6 и 0.7 соответственно для КТ размерами 2.2 и 2.4 нм. Удаление продуктов реакции из коллоидного раствора КТ производили центрифугированием с добавлением этанола и повторно растворяли в воде в исходном соотношении. Соотношение Zn к Cd в полученных КТ нами оценивается как 1 к 1, дать более точную оценку соотношения атомов методом рентгеновской дифракции достаточно трудоемкая задача из-за значительного уширения пиков рентгеновской дифракции от исследуемых нанокристаллов. Это показано во многих работах в том числе и нашей [5].

Серебряные наночастицы сферической геометрии (Ag НЧ) получали методом Туркевича [30]. Метод подразумевает восстановление ионов серебра Ag^+ из прекурсора нитрата серебра $AgNO_3$ цитратом натрия ($Na_3C_6H_5O_7$). В процессе восстановления последовательно образуются кластеры, а затем наночастицы, которые стабилизируются молекулами цитрата натрия. В кипящий водный раствор нитрата серебра $AgNO_3$ (1 мМ) объемом 20 мл медленно по каплям вносили 20 мл водного раствора цитрата натрия

$Na_3C_6H_5O_7$ (4 мМ) в течение 5 минут с последующим кипячением и перемешиванием в течение 30 минут. Готовый раствор имеет желтую окраску. Молярное соотношение прекурсоров в растворе $\nu(AgNO_3):\nu(Na_3C_6H_5O_7)$ равно 1:4. Полученный коллоидный раствор наночастиц серебра очищали от продуктов реакции несколькими циклами высаживания Ag НЧ на дно пробирок при центрифугировании и промывке дистиллированной водой. При приготовлении смесей исследуемых образцов вводили раствор Ag НЧ в раствор КТ в соотношении порядка 1000 КТ к 1 НЧ.

Определение размеров исследуемых КТ и НЧ производили с помощью цифрового анализа изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых КТ, НЧ и их смесей исследовали на спектрометре USB2000+XR (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Спектры люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ записывали при возбуждении источником с длиной волны 313 нм (монохроматизированное излучение ртутной лампы). Запись кинетики затухания люминесценции КТ осуществляли при помощи модуля TimeHarp~260 (PicoQuant, Germany). Детектором одиночных фотонов являлся ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением 0.2 нс. Время жизни люминесценции определяли аппроксимацией кривых затухания люминесценции теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

Нелинейно-оптические свойства образцов исследовали методом Z-сканирования [31]. Установка и методика подробно описана в работе [5].

Зондирование исследуемых образцов осуществляли импульсным лазерным излучением третьей гармоники $Nd^{3+}:YAG$ лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длиной волны 355 нм, длительностью 10 нс и частотой повторения 1 Гц. Расходимость лазерного пучка обеспечивали собирающей сферической кварцевой линзой с фокусным расстоянием 300 мм. Радиус перетяжки пучка составлял ~30 мкм. Образцы коллоидных растворов в кварцевых кюветах толщиной 1 мм перемещали вдоль оптической оси z собирающей линзы с помощью линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa), от минусовых до плюсовых значений z, то есть от собирающей

линзы к детектору. Энергия зондирующих лазерных импульсов контролировалась измерителем мощности и энергии PM100USB с пироэлектрическим детектором ES111C (Thorlabs) и составляла 1.33 мДж.

3. Результаты и обсуждение

Цифровой анализ полученных ПЭМ изображений исходных компонентов КТ и НЧ и их смесей (рис. 1) позволяет установить размеры и морфологию наноструктур. Так, в рамках используемых подходов к синтезу происходит формирование отдельных ансамблей КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ (2.0, 2.2, 2.4 нм) с дисперсией по размеру 20–30 % (рис. 1а-в). НЧ Ag сферической геометрии имели средний размер 10 нм (рис. 1г).

В спектрах оптического поглощения КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ наблюдаются особенности, связанные с наиболее вероятным экситонным переходом на длинах волн 320, 335 и 345 нм для КТ со средним размером 2.0, 2.2 и 2.4 нм (рис. 2а) соответственно. Спектр экстинкции света НЧ Ag

содержит пик плазмонного резонанса на длине волны 400 нм (рис. 2а).

Спектры поглощения ассоциатов представляют собой суммирование спектров поглощения КТ и экстинкции света НЧ (рис. 2б). Это указывает на отсутствие структурных изменений в компонентах при создании ассоциата. Спектры люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ представляли собой широкие полосы с максимумами при 450, 473, 480 нм. Значительный Stokes shift в 1.1 эВ максимума полосы свечения относительно пика экситонного поглощения говорит о рекомбинационном характере люминесценции. Рассматривается ситуация с заметной отстройкой резонансов в поглощении и люминесценции КТ и экстинкции света НЧ. Незначительное перекрытие спектров экстинкции света НЧ и люминесценции КТ будет способствовать обмену электронными возбуждениями между компонентами смесей КТ и НЧ. Тушение люминесценции КТ в 3–4 раза и ускорение кинетики затухания люминесценции до 2 раз в смесях с НЧ

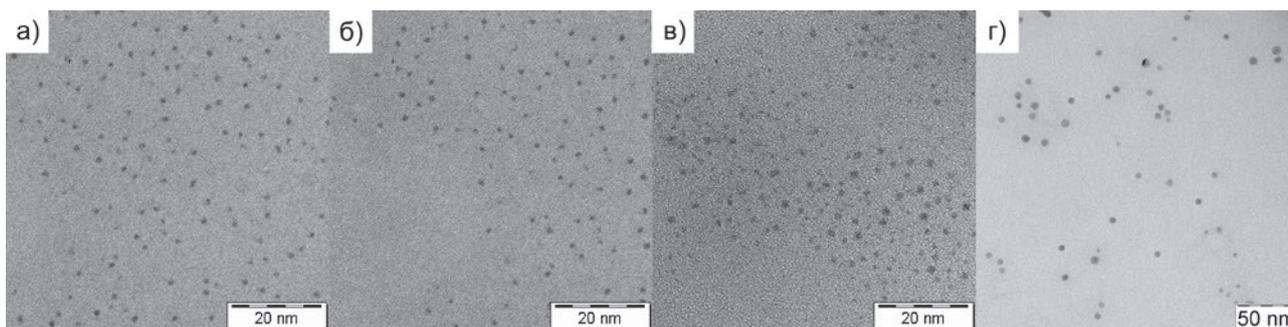


Рис. 1. ПЭМ изображения исследуемых образцов КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ средним размером 2.0 нм (а), 2.2 нм (б), 2.4 нм (в) и наночастиц серебра сферической геометрии со средним размером 10 нм (г)

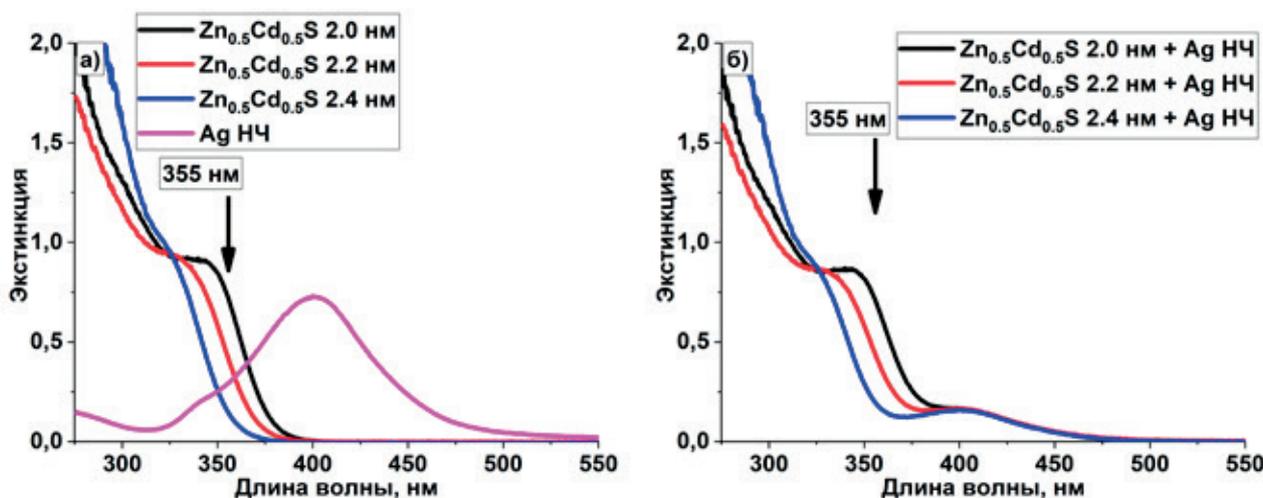


Рис. 2. Спектры экстинкции света исходных коллоидных растворов синтезированных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$, Ag НЧ (а) и их смесей в соотношении 1000 КТ к 1 НЧ(б)

свидетельствует об их взаимодействии. В имеющихся спектральных условиях вероятно возникновение двух процессов обмена электронными возбуждениями: безызлучательный переноса энергии электронного возбуждения от КТ к НЧ и фотоиндуцированный перенос заряда.

В условиях взаимодействия коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ и НЧ Ag при электронном возбуждении одного из компонентов обнаружены изменения нелинейно-оптического отклика коллоидной смеси по сравнению с откликом отдельных компонентов смеси. Методом Z-сканирования при использовании схемы с закрытой апертурой, позволяющей регистрировать нелинейное поглощение и нелинейную рефракцию (расходимост пучка), установлено подавление нелинейной рефракции, и усиление нелинейного поглощения КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ в присутствии НЧ Ag (рис. 3б).

Примечательно, что Z-сканы КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ демонстрируют профили, характерные для дефокусировки зондирующих лазерных импульсов (рис. 3а) и очень слабого нелинейного поглощения. С увеличением среднего размера КТ наблюдали увеличение уровня нелинейной рефракции. Нелинейная рефракция в КТ реализуется за счет эффекта заполнения состояний «band filling» [32, 33], а нелинейное поглощение – за счет обратного насыщения поглощения (RSA), возникающего при переходах с участием уровней локализованных состояний, в том числе и уровней центров люминесценции.

В свою очередь, для НЧ Ag в Z-сканах наблюдали провал в фокальной плоскости, связанный с

динамическим рассеянием, что подтверждалось наличием сигнала на дополнительном фотодиоде, расположенном под углом к оптической оси собирающей линзы при Z-сканировании.

Оценку коэффициентов нелинейной рефракции (γ) и нелинейного поглощения (β) выполняли аппроксимацией экспериментально полученных зависимостей выражением [34]:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi,$$

где $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$, $k = 2\pi/\lambda$, w_0 – радиус пучка в фокальной плоскости, λ – длина волны излучения, $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ и $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ – параметры, описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки, γ – нелинейный показатель преломления, β – коэффициент нелинейного поглощения, I_0 – интенсивность лазерного излучения в перетяжке, $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ – эффективная толщина образца, α – коэффициент линейного поглощения, L – толщина образца. Для КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ разных средних размеров установлены значения коэффициента нелинейной рефракции, равные $\gamma = -5.9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$ (2.0 нм); $\gamma = -7.2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$ (2.2 нм), $\gamma = -9.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$ (2.4 нм). Коэффициент нелинейного поглощения у всех образцов КТ был не выше $1.0 \cdot 10^{-11} \text{ см} \text{ Вт}^{-1}$.

Теоретический анализ вклада в нелинейную рефракцию тепловой дефокусировки был проанализирован по аналогии с работой [35] решением уравнения теплопроводности. Был сделан вывод о том, что в условиях наших экспериментов время реализации тепловой линзы в растворах исследуемых образцов порядка ≈ 3.8 мс, что зна-

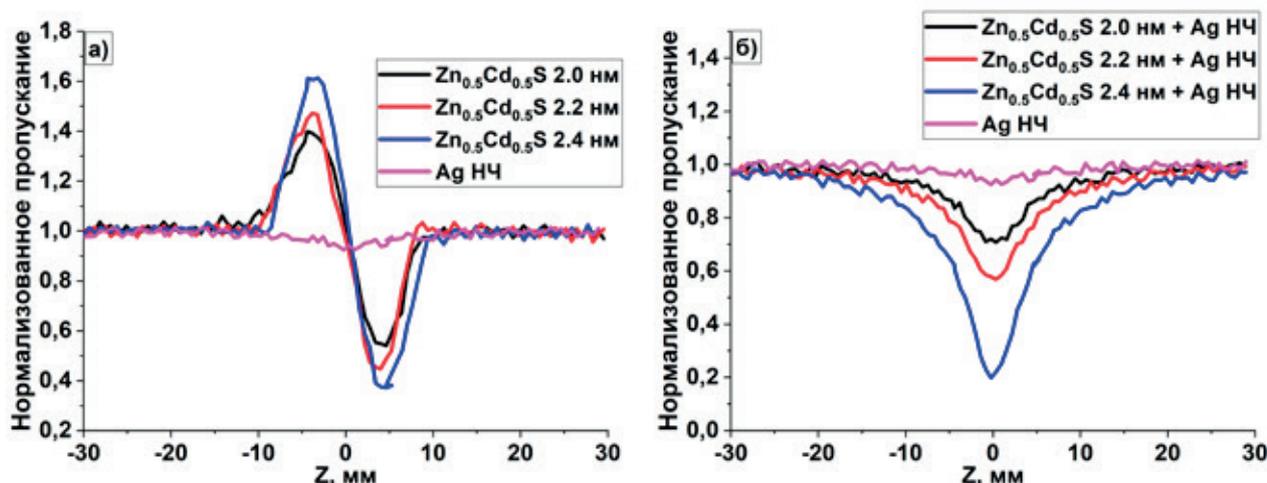


Рис. 3. Z-сканы в геометрии с закрытой апертурой исходных компонентов гибридной наноструктуры на основе $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ и наночастиц серебра (а) и их смесей (б). Z-сканы получены зондированием исследуемого коллоидного раствора лазерными импульсами длительностью 10 нс на длине волны 355 нм и энергией в импульсе 1.33 мДж

чительно превышает длительность лазерного импульса в 10 нс. Низкая частота повторения зондирующих импульсов 1 Гц, также препятствует накоплению тепла. Оценка нелинейного показателя преломления из уравнения теплопроводности указывает на величину порядка $\sim 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$, что на два порядка меньше полученных нами экспериментально. Таким образом, можно установить отсутствие влияния тепловой рефракции на нелинейно-оптический отклик в наших образцах.

В дополнении к полученным выше расчетам было проанализировано расстояния между пиком и впадиной в Z-скане с закрытой апертурой, оно оказалось равным порядка 0.6 см. Это расстояние по данным работы [36] позволяет определить преимущественный механизм реализации дефокусировки лазерного излучения следующим образом: для тепловой линзы характерное расстояние между пиками в Z-скане соответствует расстоянию $\Delta Z \approx 1.2z_0$ (z_0 – длина Релея, равная 0.353 см для длины зондирующего излучения 355 нм), для нелинейностей более высоких порядков соответствующее расстояние оказывается равным $\Delta Z \approx 1.7z_0$. Эти данные были получены при исследовании нелинейной рефракции в CS_2 в поле фемтосекундных импульсов. Соответственно характерные расстояния между пиком и впадиной в случае тепловой природы дефокусировки равняются 0.42 и 0.56 см для нелинейностей более высоких порядков. В данном случае можно сделать вывод о нетепловой природе рефракции в наших экспериментах.

Установлено, что наименьший вклад в картину нелинейно-оптического отклика от динамического рассеяния дают смеси КТ и НЧ в соотношении концентраций, составляющих 1000:1. Концентрации оценивались спектроскопическим методом, используя литературные данные о коэффициентах молярной экстинкции. Наряду с исчезновением нелинейной рефракции КТ в смесях с НЧ наблюдали рост провала в Z-скане в фокальной плоскости линзы, характерного для нелинейного поглощения, которое из анализа формы зависимости энергии прошедшего через образец излучения от энергии падающего излучения было отнесено к RSA. Анализ выполнен математической обработкой Z-сканов по аналогии с [37], что позволило установить насыщающуюся зависимость коэффициента поглощения исследуемых образцов от интенсивности падающего излучения, характерную для обратного насыщения поглощения с участием реальных состояний КТ, в то время как для двухфо-

тонного поглощения характерна линейная зависимость. С увеличением размера КТ наблюдали рост уровня обратного насыщенного поглощения. Данную закономерность можно объяснить увеличением количества оборванных связей на поверхности КТ, участвующих в реализации RSA, при увеличении объема КТ. Это предположение подтверждается результатами работы [38], в которой показано значительное влияние поверхностных оборванных связей и дефектов в квантовых точках CuS со средним размером 2–4 нм и 5–11 нм на обратное насыщение поглощения. В работе исследовали нелинейно-оптический отклик в поле 100 фс лазерных импульсов на длине волны зондирующего излучения 800 нм. Коэффициент нелинейного поглощения возрастал до 26 раз с увеличением размера КТ CuS. В работе [39] приводятся экспериментальные данные о влиянии поверхностных дефектов КТ PbS на величину коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции в поле фемтосекундных лазерных импульсов на длине волны 800 нм. Показано, что при уменьшении размеров КТ PbS от 4.3 до 1.5 нм отношение поверхности КТ к объему резко возрастает, что делает влияние поверхностных ловушек еще более выраженным и приводит к дальнейшему уменьшению нелинейного отклика. Авторы отмечают, что улучшение нелинейно-оптического отклика можно достичь за счет создания КТ с меньшим количеством дефектов, что предотвратит захват заряда на ловушечные состояния и снижение силы осциллятора.

Из аппроксимации Z-сканов установлены значения коэффициента нелинейного поглощения для исследуемых смесей КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (2.0 нм) и НЧ Ag, значение которого составило $\beta = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$; для смесей КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (2.2 нм) и Ag НЧ – $\beta = 6.6 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$; для смесей КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ (2.4 нм) и Ag НЧ – $\beta = 12.3 \cdot 10^{-11} \text{ см Вт}^{-1}$. Таким образом, отмечено увеличение коэффициента нелинейного поглощения смесей КТ и НЧ вплоть до 12 раз по сравнению со свободными КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$.

Усиление RSA в смесях КТ и НЧ указывает на участие в формировании нелинейного поглощения локальных состояний, которые, вероятнее всего, обусловлены оборванными связями на поверхности КТ. Соответственно, оптические переходы с участием этих состояний в присутствии плазмонных НЧ могут приводить к изменению соотношения вероятностей двухступенчатых оптических переходов, определя-

ющих RSA [40]. В этом случае вероятно перераспределение заселенности локальных состояний КТ в поле лазерных импульсов, что может приводить к подавлению эффекта нелинейной рефракции, вызванной исходно эффектом заполнения состояний «band-filling» и изменением показателя преломления коллоидного раствора в соответствии с соотношением Крамерса-Кронинга [31]. Вероятности соответствующих переходов могут изменяться в условиях поляризующего действия НЧ, что сказывается на нелинейно-оптическом отклике (увеличение нелинейно-оптического поглощения) вне зависимости от настройки оптических резонансов (пик люминесценции и плазмонный пик соответственно). Вместе с тем, наблюдаемая картина в нелинейно-оптических и спектрально-люминесцентных свойствах может возникать также при фотостимулированном переносе заряда между компонентами смесей КТ и НЧ.

4. Заключение

Спектрально-люминесцентными методами и методом Z-сканирования продемонстрировано управление нелинейно-оптическим откликом КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ при ассоциации с НЧ Ag сферической геометрии в поле излучения лазерных импульсов (10 нс) с длиной волны 355 нм. Установлен преимущественный механизм реализации нелинейно-оптического отклика в исследуемых образцах: нелинейное поглощение реализуется за счет обратного насыщения поглощения, самофокусировка имеет нетепловую природу и связана с эффектом заполнения состояний «band filling». Для смесей КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ разных средних размеров с НЧ Ag характерно подавление нелинейной рефракции и усиление нелинейного поглощения до 12 раз, что может найти практическое применение при создании пассивных ограничителей оптической мощности в ближнем ультрафиолете.

Заявленный вклад авторов

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

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Yi. Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications. *Nanophotonics*. 2018;7(1): 145–167. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
2. Hu S., Ren Y., Wang Y., ... Tang Y. Surface plasmon resonance enhancement of photoluminescence intensity and bioimaging application of gold nanorod@CdSe/ZnS quantum dots. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 22–31. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.3>
3. Zvyagin A. I., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Ganeev R. A. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles. *Materials Research Express*. 2019;6: 1150c8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4e2a>
4. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Chevychelova T. A., Zvyagin A. I., Selyukov A. S. Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles. *Dyes and Pigments*. 2022;197: 109829. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109829>
5. Звягин А. И., Чевычелова Т. А., Перепелица А. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В. Формирование плазмон-экситонных наноструктур на основе квантовых точек и наночастиц металлов с нелинейно-оптическим откликом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3), 350–358. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11258>
6. Davoodi F., Talebi N. Plasmon-exciton interactions in nanometer-thick gold-WSe₂ multilayer structures: implications for photodetectors, sensors, and light-emitting devices. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4(6): 6067–6074. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00889>
7. Гревцева И. Г., Чевычелова Т. А., Дерепко В. Н., ... Паршина А. С. Спектральные проявления плазмон-экситонного взаимодействия квантовых точек Ag₂S с наночастицами серебра и золота. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 25–31. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3294>
8. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
9. Komarala V. K., Rakovich Yu. P., Bradley A. L. Off-resonance surface plasmon enhanced spontaneous

- emission from CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters*. 2006;89 (25): 253118. <https://doi.org/10.1063/1.2422906>
10. Ke L., Katsnelson M. I. Electron correlation effects on exchange interactions and spin excitations in 2D van der Waals materials. *Npj Computational Materials*. 2021;7(4): 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00469-2>
11. De Vera P., Abril I., Garcia-Molina R. Excitation and ionisation cross-sections in condensed-phase biomaterials by electrons down to very low energy: application to liquid water and genetic building blocks. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 5079–5095. <https://doi.org/10.1039/d0cp04951d>
12. Yadav R. K., Aneesh J., Sharma R., ... Adarsh K. V. Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response. *Physical Revied Applied*. 2008;9(4): 044043(10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.044043>
13. Kholmicheva N., Royo Romero L., Cassidy J., Zamkov M. Prospects and applications of plasmon-exciton interactions in the near-field regime. *Nanophotonics*. 2019;8(4): 613–628. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0143>
14. Danilov V. V., Panfutova A. S., Khrebtov A. I., Ambrosini S., Videnichev D. A. Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C60, and Perylene. *Optics Letters*. 2012;37(19): 3948–3950. <https://doi.org/10.1364/OL.37.003948>
15. Khurgin J. B., Sun G. Plasmonic enhancement of the third order nonlinear optical phenomena: Figures of merit. *Optics Express*. 2013;21: 27460. <https://doi.org/10.1364/oe.21.027460>
16. Kauran M., Zayats A. V. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*. 2012;6: 737–748. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.244>
17. Zhang F., Xiao X., Lu Y-P., Dong J., Chen Y. Broadband enhancement of optical nonlinearity in a Pplasmonic nanocavity coupled with an epsilon-near-zero film. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023;127: 3726–3732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07796>
18. Wang J., Gao M., He Y., Yang Z. Ultrasensitive and ultrafast nonlinear optical characterization of surface plasmons. *APL Materials*. 2022;10: 030701. <https://doi.org/10.1063/5.0083239>
19. Cox J. D., Singh M. R., Von Bilderling C., Bra-gas A. V. A nonlinear switching mechanism in quantum dot and metallic nanoparticle hybrid systems. *Advanced Optical Materials*. 2013;1: 460–467. <https://doi.org/10.1002/adom.201300105>
20. Milanchian K., Tajalli H., Gilani A. G., Zakerhamidi M. S. Nonlinear optical properties of two oxazine dyes in aqueous solution and polyacrylamide hydrogel using single beam Z-scan. *Optical Materials*. 2009;32: 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.05.011>
21. Delaire J. A., Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chemical Reviews*. 2000;100: 1817–1846. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
22. Albert I. D. L., Marks T. J., Ratner M. A. Rational design of molecules with large hyperpolarizabilities. Electric field, solvent polarity, and bond length alternation effects on merocyanine dye linear and nonlinear optical properties. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100: 9714–9725. <https://doi.org/10.1021/jp960860v>
23. Parida M. R., Vijayan C., Rout C. S., Sandeep C. S. S., Philip R. Enhanced optical nonlinearity in β -AgVO₃ nanobelts on decoration with Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2012;100: 121119. <https://doi.org/10.1063/1.3696301>
24. Sreekumar G., Fröbel P., Sreeja S., ... Mukharjee C. Nonlinear absorption and photoluminescence emission in nanocomposite films of Fuch sine Basic dye-polymer system. *Chemical Physics Letters*. 2011;506: 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.048>
25. Sengupta D., Das P., Mondal B. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2016;60: 356–376. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.104>
26. Mathew S., Yella A., Gao P., ... Grätzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*. 2014;6: 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
27. Tam F., Goodrich G. P., Johnson B. R., Halas N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Letters*. 2007;7: 496–501. <https://doi.org/10.1021/nl062901x>
28. Edappadikkunnummal S., Nherakkayil S. N., Kuttippurath V., Chalil D. M., Desai N., Keloth C. Surface plasmon assisted enhancement in the nonlinear optical properties of phenothiazine by gold nanoparticle. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121: 26976–26986. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06528>
29. Francis J., Purayil N. P., Edappadikkunnummal S., Chandrasekharan K., Sangeeth C. S. S. Impact of photoinduced energy transfer and LSPR of Au and Ag nanoparticles on nonlinear optical response of methyl orange. *Journal of Molecular Liquids*. 2023;390: 123048. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123048>
30. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*. 1951;11: 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>

31. Sheik-Bahae M., Hutchings D. C., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1991;27: 1296–1309. <https://doi.org/10.1109/3.89946>

32. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. Nonlinear properties of water-soluble Ag_2S and PbS quantum dots under picosecond laser pulses. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018;186: 012076. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/186/4/012076>

33. Yan D., Shi T., Zang Z., Zhao S., Du J., Leng Y. Stable and low-threshold whispering-gallery-mode lasing from modified $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots@ SiO_2 sphere. *Chemical Engineering Journal*. 2020;401: 126066. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126066>

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

35. Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Grevtseva I. G., ... Ganeev R. A. Nonlinear refraction in colloidal silver sulfide quantum dots. *Journal of Russian Laser Research*. 2020;41: 670–80. <https://doi.org/10.1007/s10946-020-09923-4>

36. Falconieri M, Salvetti G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS_2 . *Applied Physics B*. 1999;69: 133. <https://doi.org/10.1007/s003400050785>

37. 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>

38. Mary K. A. A., Unnikrishnan N. V., Philip R. Role of surface states and defects in the ultrafast nonlinear optical properties of CuS quantum dots. *APL Materials*. 2014;2: 076104. <https://doi.org/10.1063/1.4886276>

39. Skurlov I. D., Ponomareva E. A., Ismagilov A. O., ... Litvin A. P. Size dependence of the resonant third-order nonlinear refraction of colloidal PbS quantum dots. *Photonics*. 2020;7: 39. <https://doi.org/10.3390/photonics7020039>

40. Русинов А. П., Кучеренко М. Г. Нелинейное поглощение растворов метиленового голубого в присутствии плазмонных наночастиц с различным поверхностным зарядом. *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(9): 1492–1499. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.09.49880.92-20>

Информация об авторах

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

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

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

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

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

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

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>
opt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023; одобрена после рецензирования 12.12.2023; принята к публикации 25.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

Формирование гладкого и микропористого подложечного материала на основе ZnO

А. М. Исмаилов^{1✉}, А. Э. Муслимов²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»,
ул. Гаджиева, 43 А, Махачкала 367000, Республика Дагестан, Российская Федерация

²ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Исследовано влияние температуры осаждения на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала на основе ZnO толщиной свыше 50 мкм при магнетронном распылении горячей керамической мишени.

Показано принципиальное влияние температуры осаждения на скорость роста, морфологию и структурные параметры монокристаллического осадка ZnO. Продемонстрированы сверхвысокие (до 1.5 мкм/мин) скорости осаждения ZnO в режиме распыления горячей керамической мишени. Предложена методика формирования как гладкого, так и микропористого подложечного материала на основе ZnO без использования шаблонных технологий.

Полученные в работе результаты могут найти широкое применение в оптоэлектронике и нитридных технологиях.

Ключевые слова: оксид цинка, горячая мишень, магнетронное распыление, микропористая структура, подложки, нитридные технологии

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00696).

Для цитирования: Исмаилов А. М., Муслимов А. Э. Формирование гладкого и микропористого подложечного материала на основе ZnO. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 440–446. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

For citation: Ismailov A. M., Muslimov A. E. Formation of smooth and microporous ZnO-based substrate material. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 440–446. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

✉ Исмаилов Абубакар Магомедович, e-mail: egdada@mail.ru

© Исмаилов А. М., Муслимов А. Э., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Нитридные технологии являются основой современных оптоэлектронных устройств, в частности, таких как белые светодиоды. Основными компонентами белых светодиодов являются светодиоды, излучающие в синей области спектра [1, 2], и люминофоры, преобразующие кванты синего цвета в кванты с более низкой энергией [3, 4]. Типичным примером синего светодиода является многослойная гетероструктура InGaN/GaN с активной областью на основе множественных квантовых ям InGaN [5]. Существенными недостатками таких структур, снижающими эффективность световых выходов, являются фоновые примеси, высокая плотность дефектов решетки, механические напряжения, влияющие на параметры зонной структуры. Структурные дефекты и напряжения связаны с несоответствием кристаллографических параметров наращиваемых нитридных структур с сапфировыми подложками. Также к снижению эффективности светоизлучающих устройств приводят потери света из-за полного внутреннего отражения, приводящего к рассеянию фотонов. Если от фоновых примесей избавиться практически невозможно в силу специфики используемого метода газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений многослойных структур, то значительно уменьшить дефекты и напряжения возможно использованием «родных» подложек для нитридных соединений. Из-за высокой стоимости производства массовое использование «родных» подложек нитридов галлия на данном этапе недоступно. В этой связи весьма перспективным является применение изоструктурного с нитридом галлия подложечного материала на основе ZnO. Несмотря на минимальное несоответствие параметров ZnO и GaN (менее 2 % [6]) производство объемных монокристаллов ZnO также отличается дороговизной, однако пленочные технологии синтеза ZnO являются простыми и доступными. Для использования пленок ZnO в качестве подложечного материала необходима их достаточная толщина, не менее десятков микрометров. Традиционные тонкопленочные технологии газофазного, магнетронного осаждения, лазерной абляции и т. д. отличаются сравнительно малыми скоростями роста и не предназначены для получения объемного подложечного материала.

В данной работе для получения толстых слоев ZnO использовалась технология магнетронного распыления горячих керамических мишеней оксида цинка, т. е. распылению подвергалась

мишень ZnO, теплоизолированная от водоохлаждаемого основания магнетрона. Отметим, что технология горячего распыления, в основном, используется для распыления однокомпонентных металлических мишеней [7, 8]. Кроме того, известно [9], что формирование пленок оксидов или нитридов осуществляется распылением горячих металлических мишеней в соответствующей газовой среде. В этой связи весьма актуальны исследования процессов распыления многокомпонентных керамических мишеней при высокой мощности разряда. Основная проблема заключается в сложности построения модели распыления «горячей» керамической мишени. В отличие от распыления охлаждаемых мишеней к механизму каскадного распыления добавляются взаимосвязанные процессы радиационно-ускоренной диффузии атомов, приводящие к формированию на поверхности мишени наростов, эмиссии микрочастиц, характерные для ударно-испарительных процессов. Из-за неоднородности газовой фазы исследование процессов осаждения и их зависимость от технологических параметров (мощность разряда, давление рабочего газа, температура подложки) отличается новизной и фундаментальностью. Одновременный учет всех параметров является сложной задачей, поэтому на данном этапе мы ограничились изменением температуры подложки. Первые результаты по распылению горячей керамической мишени ZnO нами были опубликованы ранее [10]. Исследования показали, что при достаточно высокой температуре подложки 900 °C формируются эпитаксиальные пленки с нетипичной для тонкопленочных технологий сверхвысокой скоростью порядка 0.9 мкм/мин. При этом пленки обладали развитой микроморфологией, на поверхности выделялись характерные гексагональные микрокристаллы размерами до нескольких микрометров. Следует заметить, снижение температуры осаждения является приоритетной задачей, отвечающей требованиям энергоэффективности. Снижение температуры осаждения в условиях большой мощности разряда и, как следствие, высокой неоднородности ионизированной газовой фазы, может приводит к радикальным изменениям самих процессов роста. В представленной работе исследовано влияние температуры осаждения на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала на основе ZnO толщиной свыше 50 мкм при магнетронном распылении горячей керамической мишени.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек в работе использовалась полированная химико-механическим способом *R*-плоскость сапфира. Пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с отсечением режима охлаждения по методике, описанной в [10], при следующих условиях: тип I – температура 750 °С, атмосфера кислорода, давление 1 Па, сила разрядного тока 500 мА, время осаждения – 35 мин; тип II – температура 830 °С, атмосфера кислорода, давление 1 Па, сила разрядного тока 500 мА, время осаждения – 2 ч. Для сравнения использовались образцы, полученные при температуре 900 °С (тип III) [10].

Для структурных исследований пленок использовали метод рентгеновской дифракции (РД). Рентгенограммы снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1.54 \text{ \AA}$). Электронно-микроскопические исследования поперечного скола образца проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JCM-6000).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При использовании режима распыления горячей керамической мишени происходит ее нагрев, приводящий к формированию на поверхности мишени наростов различной морфологии. Эти образования в дальнейшем разрушаются путем появления самостоятельных микродуг, в результате чего в газовую фазу попадают как ионизированные компоненты, так и их микрочастицы. Большая масса микрочастиц накладывает ограничения на их диффузионную активность на растущей поверхности. Кроме того, следует учитывать возможность оплавления адсорбированных микрочастиц. Температура плавления в тонких слоях понижена, и для грубой оценки можно использовать температуру Таммана (T_t) [11]: $T_t \approx (0.3-0.5) T_0$, где $T_0 = 1975 \text{ °C}$ – температура плавления объемного ZnO. Колебательный спектр атомов на поверхности кристалла отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много больше, чем в объеме. Установлено, для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников температура Дебая T_d , при которой возбуждаются все колебательные моды в твердом теле для поверхностной фазы снижается до значений порядка $0.5 T_d$ [12]. Для

ZnO величина T_d составляет порядка 100 °С [13], и уже при низких температурах можно ожидать существенного ослабления упругих гармонических сил в приповерхностных слоях ZnO. Таким образом, при исследуемых в работе температурах осаждения 700–900 °С процессы зародышеобразования и разрастания осадка радикально зависят от температуры подложки.

Толщина пленки ZnO на *R*-плоскости сапфира, измеренная на РЭМ, составляет 53.6 мкм. Средняя скорость роста пленок ZnO порядка 1.50 мкм/мин, что является высокой скоростью, сравнимой со скоростью роста одноосных микрокристаллов (нитевидных кристаллов) ZnO. Высокая скорость достигается за счет эмиссии микрочастиц с поверхности горячей мишени и их встраивания в растущую пленку по механизму «жидкость-кристалл» [10]. Поверхность пленки ZnO является шероховатой и морфологически неоднородной (рис. 1а), с отдельными микрокристаллитами различной формы.

На следующем этапе пленка ZnO легко отделялась от сапфировой подложки. Этому способствуют значительное (более 10 раз) различие коэффициентов термического расширения ZnO и сапфира и достаточно большая толщина пленки ZnO. По данным РЭМ нижняя (обратная) поверхность пленки (рис. 1б), прилегающая к поверхности подложки во время роста, радикально отличалась от верхней свободной поверхности. Нижняя поверхность представляла собой сотоподобную структуру с линейными размерами пор 3–10 мкм и глубиной до 5 мкм. Толщина стенок пор составляла несколько микрометров (1–2 мкм), что позволяет характеризовать их как микростенки. Форма пор была преимущественно тригональной. Поры гексагональной формы были представлены в меньшем количестве, при этом они часто были сжаты вдоль одного из диаметров гексагона. Кроме того, наблюдается многослойная структура микростенок.

Дифракционные отражения на картине РД (рис. 2а) соответствовали гексагональной (вюрцитной) фазе ZnO (JCPDS card. No 36-1451). Пленка ZnO как с лицевой, так и с обратной стороны была текстурирована вдоль направления [0001]. На кривой РД, зарегистрированной с обратной стороны пленки, дополнительно наблюдались отражения, связанные с паразитными [103] – кристаллитами. Параметры решетки ZnO, рассчитанные по данным РД, отличались значительно для двух сторон пленки. Параметры $d_{001} = 2.61 \text{ \AA}$ и $d_{103} = 1.48 \text{ \AA}$ для пористой ча-

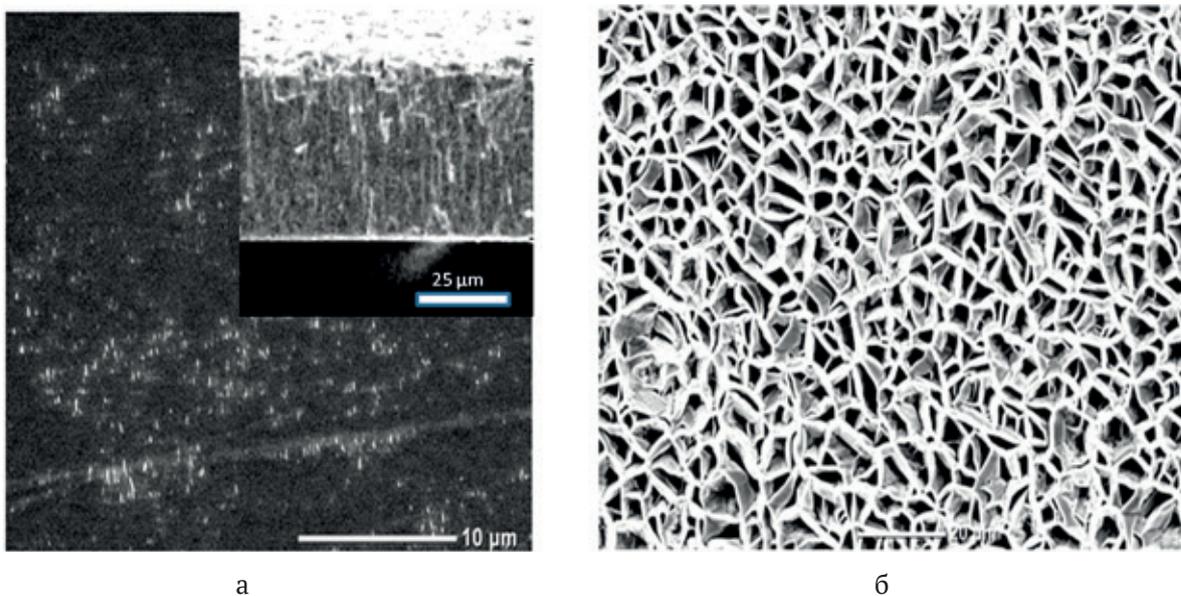


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленки ZnO типа I: верхняя (а) и нижние (б) поверхности

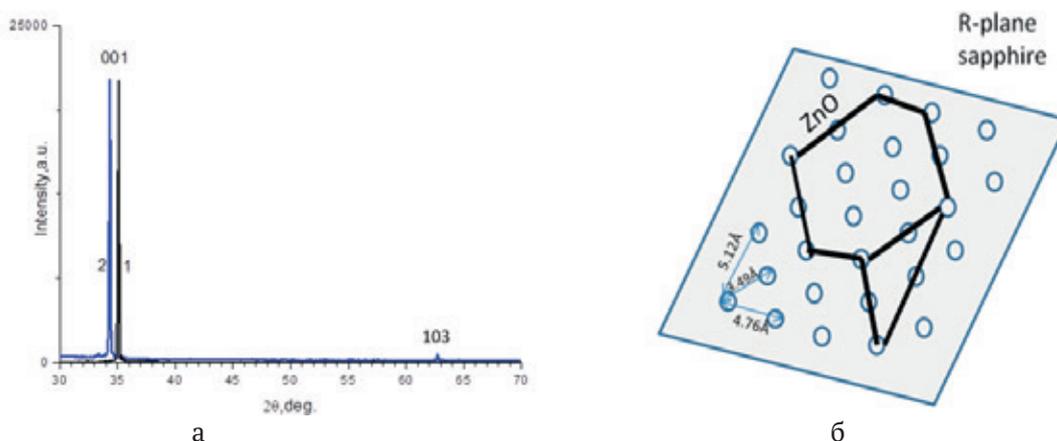


Рис. 2. а – рентгенограммы, зарегистрированные с верхней (кривая 1) и нижней (кривая 2) сторон пленки ZnO типа I. б – схема разрастания первоначальных слоев ZnO на R-плоскости сапфира

сти пленки были близки стандарту ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$ и $d_{103} = 1.477 \text{ \AA}$). С учетом низкоинтенсивных асимметричных рефлексов на дифрактограмме с лицевой гладкой стороны пленки были рассчитаны параметры $d_{001} = 2.56 \text{ \AA}$ и $d_{110} = 1.610 \text{ \AA}$, которые оказались меньше стандарта ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$ и $d_{110} = 1.6245 \text{ \AA}$). Объем элементарной ячейки $V = 45.97 \text{ \AA}^3$ также меньше объема элементарной ячейки стандарта $V = 47.58 \text{ \AA}^3$, но уменьшение, в основном, связано с сжатием вдоль оси $\langle 0001 \rangle$.

При эпитаксиальном осаждении ZnO на R-плоскости сапфира в силу структурно-геометрического подобия решеток обычно реализуется следующее эпитаксиальное соотношение: $A(110)ZnO \parallel R\text{-сапфир}$, с осью $[001]$ ZnO, лежащей в плоскости поверхности сапфира [14]. В нашем

случае $[110]$ -ориентированные кристаллиты ZnO отсутствуют, в силу специфики распыления горячей мишени (эмиссия микрочастиц) и особенностей зародышеобразования при низкой диффузионной подвижности кластеров. Рост пленки ZnO осуществляется вдоль энергетически выгодного направления $[001]$. Известно [15], что $[001]$ -тектурированные пленки ZnO довольно легко растут даже на неориентирующих подложках. Паразитные $[103]$ -кристаллиты ZnO обычно наблюдаются в пленках, растущих с большой скоростью [16]. Гексагональная структура ZnO типа вюртцит обладает осью симметрии 6-го порядка. С этим связано формирование гексагональных и тригональных пор. Кластеры ZnO, осаждаясь на R-плоскости сапфира, самоорганизуются вдоль направлений с

наибольшей линейной плотностью атомов и в соответствии с симметрией вюртцитной структуры (рис. 2б). При этом узлы решетки образуют прямоугольник (почти квадрат) со сторонами 4.76 и 5.12 Å, с чем и связаны искажения формы нарастающих гексагональных и тригональных структур ZnO. Таким образом, формируется первый слой, а последующие осаждаются на предыдущий, образуя многослойную структуру стенок пор. Следует отметить, что параметры решетки при этом соответствуют стандарту. Полученная сотоподобная микроструктура пленки подтверждает преимущественную эмиссию кластеров с поверхности перегретой мишени ZnO. Адсорбированные атомы и кластеры вследствие своей диффузионной активности образуют сплошной осадок. Вероятно, доминирующей ролью в самоорганизации микрочастиц ZnO на поверхности сапфира играет их кулоновское взаимодействие, однако это требует более детального исследования.

Иначе обстоит дело с лицевой стороной пленки. Значительное сжатие решетки Zn и большие напряжения в совокупности с визуальным оранжево-коричневым оттенком пленки свидетельствуют о большой концентрации структурных дефектов, в частности, вакансий кислорода. С высокой вероятностью в эмиттируемых мишенью кластерах может наблюдаться дефицит кислорода. Поскольку значительное сжатие решетки наблюдается вдоль оси $\langle 0001 \rangle$, можно предположить, что сверхвысокая скорость роста пленок ZnO обусловлена наслоением кислород-дефицитных кластеров и отставанием процесса упорядочения. В то же время малое отклонение азимутального параметра α связано с высокой латеральной активностью адатомов и

кластеров, поддерживаемой высокой температурой подложки, способствующей частичному заполнению кислородных вакансий, межатомному взаимодействию и упорядочению.

При повышении температуры осаждения до 830 °C скорость роста уменьшается до 0.85 мкм/мин. Толщина образца по данным РЭМ составляла 102 мкм. Пленка отличалась хорошей адгезией к подложке и не отслаивалась. Исследование морфологии среза пленки подтверждает столбчатую микроструктуру, характерную для ZnO, синтезируемого с высокой скоростью. Ось столбчатой микроструктуры отклонена от нормали к плоскости подложки, что очевидно связано с направлением кратчайшего расстояния до источника (мишени). На поверхности (рис. 3) и в толще пленки наблюдались пронизывающие микропоры диаметром до 10 мкм. Элементы столбчатой структуры образованы наслоенными друг на друга плоскими *c*-кристаллитами ZnO. Высокая интенсивность налетающего потока кластеров приводит к условиям, когда превалирует нормальный [17] рост осадка ZnO в целом. При этом формирование ограниченных плоских микрокристаллов свидетельствует о достаточной для эпитаксиального осаждения температуре. При этом нет прямых признаков оплавления кластеров на этапе адсорбции.

По данным рентгеновской дифракции в процессе осаждения формируется сильно текстурированная *c*-ориентированная пленка ZnO. Параметры $d_{001} = 2.61 \text{ \AA}$ пленки ZnO типа II были близки стандарту ($d_{001} = 2.60 \text{ \AA}$). Поверхность пленки ZnO сглаживалась до значений шероховатости менее 5 нм после этапа химико-механической полировки (рис. 4). В процессе обработки страв-

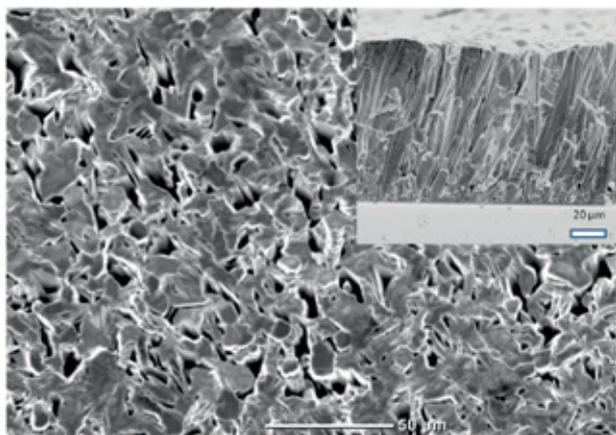


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленки ZnO типа II

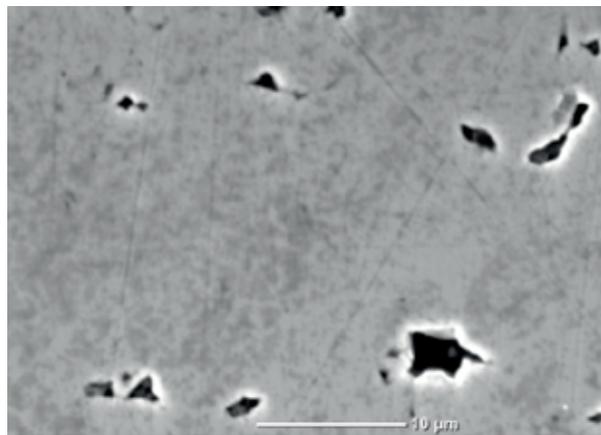


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности пленки ZnO типа II после химико-механической полировки

ливалось порядка 20 мкм. При этом пористость сохранялась на уровне 10^6 см^{-1} , что подтверждает проникновение пор в толщу пленки.

Для сравнения, средняя скорость роста пленки типа III [10] была порядка 0.9 мкм/мин. Можно сделать вывод, что после повышения температуры осаждения свыше $800 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость роста практически не изменяется. При этих температурах значительно улучшается качество пленки ZnO, включаются механизмы эпитаксиального осаждения, азимутального ориентирования кластеров. При более высокой температуре уже наблюдаются признаки оплавления кластеров. По всей видимости, осаждаемые кластеры приходят в тепловое равновесие с подложкой. Образование гексагональных микрочастиц свидетельствует о том, что механизм кристаллизации протекает в равновесных условиях через жидкую фазу плавления исходных микрочастиц. С процессами оплавления может быть связано и снижение пористости пленок при высоких температурах осаждения.

4. Заключение

Исследовано влияние температуры осаждения при магнетронном распылении горячей мишени ZnO на морфологию и структурно-фазовый состав подложечного материала ZnO. Скорость роста монокристаллического осадка ZnO при температуре осаждения $830 \text{ }^\circ\text{C}$ составляла 0.85 мкм/мин. Осадок ZnO отличался столбчатой микроструктурой и развитой поверхностью с изолированными порами плотностью менее 10^6 см^{-1} с линейными размерами до 10 мкм. После химико-механической полировки поверхность осадка ZnO сглаживалась до значений шероховатости менее 5 нм, при этом пористость сохранялась. При уменьшении температуры осаждения до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость роста возрастала до 1.5 мкм/мин, и пленка легко отслаивалась от подложки сапфира. Верхняя поверхность пленки была неоднородной: на фоне гладкой поверхности выделялись микрокристаллы различной формы. Нижняя поверхность пленки имела микропористую структуру со следующими параметрами: поры размерами до 10 мкм, многослойные стенки пор толщиной 1–2 мкм. Все пленки ZnO были текстурированы вдоль [001]. С повышением температуры осаждения повышалось эпитаксиальное качество пленок.

В работе продемонстрированы сверхвысокие (до 1.5 мкм/мин) скорости осаждения ZnO в режиме распыления горячей мишени. Полученные

образцы пленок ZnO толщиной свыше 50 мкм могут быть использованы в качестве подложечного материала в технологии изготовления светоизлучающих устройств в микроэлектронике. Микропористые пленки без специальной предварительной обработки поверхности и шаблонных технологий получены впервые. Микропористые структуры могут быть интересны для фотонных приложений: поры могут быть заполнены различными флюоресцирующими наполнителями. Кроме того, в спектре люминесценции ZnO содержатся две основные полосы: узкая полоса краевой люминесценции в области 380–390 нм и относительно широкая полоса видимой люминесценции, часто характеризующейся максимумом в зеленом диапазоне 490–530 нм. При условии заполнения пор материалом с люминесценцией в синей области микропористый ZnO может являться весьма перспективным источником белого света.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Nakamura S., Senoh M., Mukai T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993;32(2,1A/B): 8–11. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.L8>
2. Nakamura S., Mukai T., Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 1994;64(13): 1687–1689. <https://doi.org/10.1063/1.111832>
3. Kong X., Qiu Z., Wu L., Lei Y., Chi L. Luminescence properties of green phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_7:y\% \text{Eu}^{2+}$ and application. *Materials*. 2023;16(10): 3671. <https://doi.org/10.3390/ma16103671>
4. Wang Q., Xie M., Fang M., ... Min X. Synthesis and luminescence properties of a novel green-yellow-emitting phosphor $\text{BiOCl}:\text{Pr}^{3+}$ for blue-light-based w-LEDs. *Molecules*. 2019;24(7): 1296. <https://doi.org/10.3390/molecules24071296>
5. Xu H., Hou X., Chen L., Mei Y., Zhang B. Optical properties of InGaN/GaN QW with the same well-plus-barrier thickness. *Crystals*. 2022;12(1): 114. <https://doi.org/10.3390/cryst12010114>
6. Gu X., Reshchikov M. A., Teke A., ... Nause J. GaN epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO sub-

- strates with O and Zn faces. *Applied Physics Letters*. 2004;84(13): 2268–2270. <https://doi.org/10.1063/1.1690469>
7. Sidelev D. V., Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Koishybayeva Z. High-rate magnetron sputtering with hot target. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308: 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.096>
8. Komlev A. A., Minzhulina E. A., Smirnov V. V., Shapovalov V. I. Influence of argon pressure and current density on substrate temperature during magnetron sputtering of hot titanium target. *Applied Physics A*. 2017;124(1): 48. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1458-4>
9. Graillot-Vuilecot R., Anne-Lise T., Lecas T., Cachoncinlle C., Millon E., Caillard A. Hot target magnetron sputtering process: effect of infrared radiation on the deposition of titanium and titanium oxide thin films. *Vacuum*. 2020;181: 109734. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109734>
10. Ismailov A. M., Nikitenko V. A., Rabadanov M. R., Emiraslanova L. L., Aliev I. S., Rabadanov M. K. Sputtering of a hot ceramic target: experiments with ZnO. *Vacuum*. 2019;168: 108854. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108854>
11. Tammann G. Die temperatur des beginnsinnerer diffusion in kristallen. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 1926;157(1): 321–325. <https://doi.org/10.1002/zaac.19261570123>
12. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. *Основы физики поверхности твердого тела*. М.: МГУ, 1999. 294 с.
13. Abrahams S. C., Bernstein J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969;25(7): 1233–1236. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003876>
14. Peng C.-Y., Tian J.-S., Wang W.-L., Ho Y.-T., Chang L. Morphology evolution of a-plane ZnO films on r-plane sapphire with growth by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. 2013;265: 553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.044>
15. Yang W., Wang F., Guan Z., ... Fu Y. Comparative study of ZnO thin films grown on quartz glass and sapphire (001) substrates by means of magnetron sputtering and high-temperature annealing. *Applied Sciences*. 2019;9: 4509. <https://doi.org/10.3390/app9214509>
16. Taabouche A., Bouabellou A., Kermiche F., ... Amara S. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2013;3: 209. <https://doi.org/10.4236/ampc.2013.34031>
17. Kozhevnikov I. V., Buzmakov A. V., Siewert F., ... Sinn H. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2016;23(1): 78–90. <https://doi.org/10.1107/s160057751502202x>

Информация об авторах:

Муслимов Арсен Эмирбегович, д. ф.-м. н., в. н. с., ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0524-7606>
amuslimov@mail.ru

Исмаилов Абубакар Магомедович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физической электроники, Дагестанский государственный университет (Махачкала, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6834-0560>
egdada@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023; одобрена после рецензирования 02.02.2024; принята к публикации 15.02.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183.12:541.135

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>**Влияние природы соли органической кислоты на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса анионообменных мембран**

Т. В. Карпенко✉, В. В. Шраменко, Н. В. Шельдешов

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация**Аннотация**

Для совершенствования процессов получения и выделения органических кислот из растворов необходимо понимание процессов, протекающих на гетерогенных и гомогенных анионообменных мембранах, находящихся в контакте с растворами солей органических кислот в условиях протекания через мембранную систему электрического тока. Целью данного исследования являлось изучение влияния натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот на вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектры электрохимического импеданса (ЭХИ) гетерогенных и гомогенных анионообменных мембран.

Исследованы гетерогенная Ralex AMH (Mega, Чехия) и гомогенная Lancytom® АНТ (LANRAN, Китай) мембраны, находящиеся в контакте с 0.1 моль-экв/л растворами средних и кислых натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот. В растворах средних солей ВАХ обеих мембран имеют вид, традиционный для растворов минеральных солей, за исключением гомогенной мембраны Lancytom® АНТ в растворе малоната натрия. В последнем случае и в растворах кислых солей этих кислот ВАХ обеих мембран при токах меньше предельного имеют нелинейный вид. Это вызвано протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и карбоксильными группами анионов кислот или молекулами кислот и приводит к возрастанию на много порядков константы скорости диссоциации молекул воды в растворах солей органических кислот. Частотные спектры ЭХИ позволяют по появлению дополнительных полуокружностей в спектрах судить о возникновении новых процессов в мембранной системе при протекании через неё электрического тока.

В большинстве случаев результаты импедансных измерений исследованных систем согласуются с результатами вольтамперометрии, однако на частотных спектрах гетерогенной мембраны процессы протонирования – депротонирования в растворе с участием анионов органических кислот не находят отражения. Возможно, эта особенность вызвана большей интенсивностью электроконвекции около поверхности гетерогенных анионообменных мембран, чем в случае гомогенных анионообменных мембран.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, вольтамперометрия, импедансметрия, органическая кислота, реакция протонирования-депротонирования

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00660, <https://rscf.ru/project/23-23-00660/>

Для цитирования: Карпенко Т. В., Шраменко В. В., Шельдешов Н. В. Влияние природы соли органической кислоты на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса анионообменных мембран. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 447–455. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

For citation: Karpenko T. V., Shramenko V. V., Sheldeshov N. V. Influence of the nature of the organic acidic salt on the current-voltage characteristics and electrochemical impedance spectra of anion-exchange membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 447–455. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

✉ Карпенко Татьяна Валерьевна, e-mail: tany1328@mail.ru

© Карпенко Т. В., Шраменко В. В., Шельдешов Н. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы катионо- и анионообменные мембраны всё более широко применяются в мембранных технологиях получения органических кислот [1, 2, 3, 4, 5, 6]. В ферментационных растворах эти кислоты в основном находятся в виде средних солей. Перед получением органических кислот электродиализом с биполярными мембранами их средние соли концентрируются традиционным электродиализом. При этом анионы кислот переносятся из ферментационного раствора в камеру концентрирования через анионообменные мембраны. Анионообменные мембраны используются на стадии получения органических кислот из их солей [7] без предварительного концентрирования солей для выделения анионов органических кислот из смесей с минеральными солями [8, 9] и разделения смесей органических кислот [10].

Исследованию переноса органических кислот через анионообменные мембраны, а также их электрохимических характеристик в растворах этих кислот, посвящено большое число публикаций [11–21]. Исследовался перенос индивидуальных кислот через анионообменные мембраны [11, 12], формирование предельного состояния в системе с анионообменной мембраной [13, 14], находящейся в контакте с раствором органической кислоты. Кроме того исследовались сорбционные, диффузионные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах органической кислоты [15], влияние pH раствора на селективность [16] анионообменной мембраны по отношению к органическим кислотам.

Большая часть органических кислот являются многоосновными. При конверсии их средних солей в кислоты электродиализом с биполярными мембранами, а также в электродиализных аппаратах для разделения и очистки органических кислот в камерах аппаратов на промежуточных стадиях процесса образуется смесь кислых солей этих кислот. Химические реакции протонирования-депротонирования с участием кислых солей органических кислот, которые протекают в диффузионных слоях около анионообменных мембран [17–21], также влияют на электрохимические характеристики мембран и требуют дополнительного исследования. Большинство этих работ посвящено исследованию систем с гомогенными анионообменными мембранами, однако гетерогенные анионообменными мембраны также могут применяться в процессах переработки растворов, содержащих соли органических кислот.

Исследование таких мембранных систем необходимо с точки зрения расширения области применения мембранных технологий для получения органических кислот и выделения их из смесей.

Основными методами, которые используются для исследования процессов, протекающих в мембранных системах, содержащих соли органических кислот, являются вольтамперометрия и метод частотного спектра электрохимического импеданса. Эти методы позволяют получить информацию о процессах, протекающих в системах с анионообменными мембранами в зависимости от плотности электрического тока, протекающего через исследуемую мембрану.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния природы соли органической кислоты – уксусной, малоновой и лимонной – на вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса гетерогенных и гомогенных анионообменных мембран.

2. Экспериментальная часть

В качестве исследуемых анионообменных мембран использовались гетерогенная Ralex AMH (Mega, Чехия) [22] и гомогенная Lancyтом® АНТ (LANRAN, Китай) [23] мембраны. Мембрана Ralex AMH содержит сильноосновные четвертичные аммониевые группы, армируется полиэфирсульфоном. Толщина мембраны в набухшем состоянии составляет около 700 мкм, она устойчива в кислотах и щелочах в диапазоне pH 0–10. Мембрана Lancyтом® АНТ устойчива в концентрированных растворах кислот и щелочей в диапазоне pH 0–14, является термостабильной и сохраняет свои свойства при температурах ниже 60 °С. Толщина мембраны в набухшем состоянии составляет 220 мкм.

Для определения значения предельного электродиффузионного тока на анионообменных мембранах Ralex AMH и Lancyтом® АНТ в растворах солей органических кислот и изучения механизмов процессов, протекающих на исследуемых мембранах в различных токовых режимах, были измерены гальванодинамические вольтамперные характеристики мембран и частотные спектры электрохимического импеданса. В процессе измерений мембраны находились в контакте с 0.1 моль-экв/л растворами средних и кислых натриевых солей уксусной, малоновой и лимонной кислот.

Исследование проводили в электрохимической ячейке, образованной исследуемой анионообменной мембраной (Ralex AMH или Lancyтом®

АНТ) и расположенными по обе стороны от нее катионообменными мембранами Ralex CMH (рис. 1).

Рабочая площадь исследуемой анионообменной мембраны равнялась 0.60 см². Линейная скорость растворов в каждой камере составляла 0.06 см/с. При измерении использовались стандартные хлорид-серебряные электроды, соединенные с капиллярами, расположенными по обе стороны от исследуемой мембраны.

Измерения вольтамперных характеристик исследуемых анионообменных мембран проводили в гальванодинамическом режиме при скорости развертки $2 \cdot 10^{-5}$ А/с и температуре 25 ± 1 °С с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 100N.

Предельные плотности тока по ВАХ находили методом касательных, проведенных к омическому участку ВАХ и последующему участку в точке перегиба кривой [24].

Спектры электрохимического импеданса мембран измерялись после установления стационарного состояния при температуре 25 ± 1 °С при помощи потенциостата-гальваностата AUTOLAB-100N с модулем измерения импеданса FRA32M. Измерения проводились в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока составляла не более 50 мВ.

3. Результаты и обсуждение

Вольтамперные характеристики гетерогенной анионообменной мембраны Ralex AMH в растворах средних солей уксусной, малоновой и лимонной кислот имеют традиционный вид с хорошо выраженным участком предельного тока (рис. 2). Вольтамперные характеристики гомо-

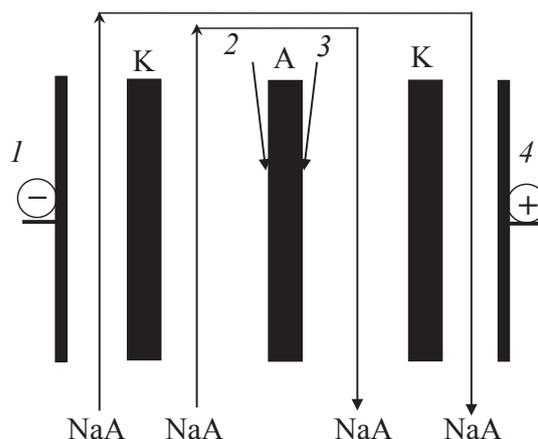


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для измерения вольтамперных характеристик и частотных спектров электрохимического импеданса исследуемых анионообменных мембран в растворах солей уксусной, малоновой и лимонной кислот. А – исследуемая анионообменная мембрана; К – вспомогательные катионообменные мембраны Ralex CMH; 1 и 4 – электроды, поляризующие исследуемую мембрану по постоянному и переменному току; 2 и 3 – стандартные хлорид-серебряные электроды для измерения разности потенциалов на мембране

генной анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ имеют традиционный вид только в растворах средних солей уксусной и лимонной кислот (рис. 3а, 3в). В растворе малоната натрия (средняя соль) участок допредельного тока не линейен (рис. 3б). Такие же нелинейные участки при токах меньше предельных имеют вольтамперные характеристики обеих мембран в растворах кислых солей малоновой и лимонной кислот (рис. 2б, 2в и 3б, 3в). Эти особенности могут объясняться протеканием в растворе реакций протонирования-депротонирования с участи-

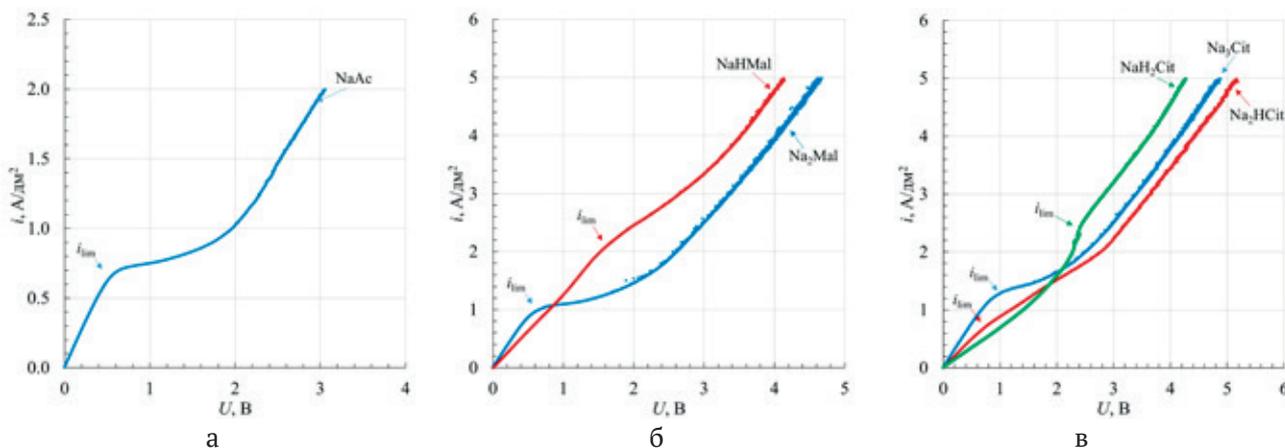


Рис. 2. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Ralex AMH в 0.1 моль-экв/л растворах солей уксусной (а), малоновой (б) и лимонной кислот (в)

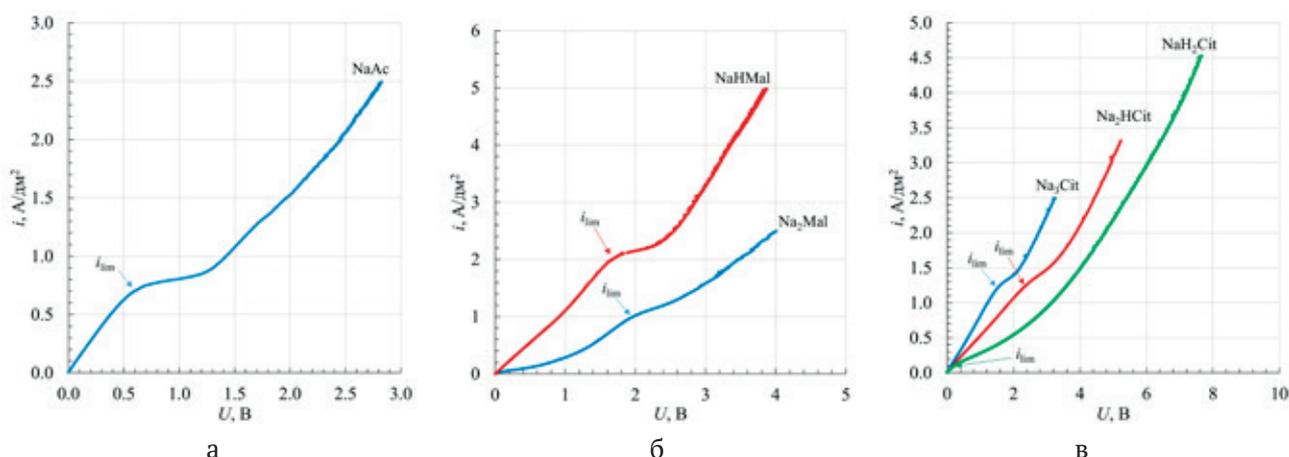


Рис. 3. Вольтамперные характеристики анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах солей уксусной (а), малоновой (б) и лимонной кислот (в)

ем анионов кислых солей [18, 19, 21]. Механизм этих реакций такой же, который впервые был предложен для системы «мембрана – раствор» [25]. Увеличение скорости диссоциации молекул воды на много порядков в таких системах в [25] объясняется протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и ионогенными группами соединений, находящихся в растворах, или ионогенными группами мембран. Применительно для уксусной, малоновой и лимонной кислот, а также их солей в водных

растворах, механизм диссоциации молекул воды соответствует уравнениям (1)–(12) (табл. 1–3).

Константы равновесия реакций $K_1 - K_{12}$ взяты из [26], константы скорости обратных реакций (k_{-1} и k_{-12}) взяты из [27, 28]. Анализ этих уравнений показывает, что лимитирующими стадиями реакции диссоциации молекул воды с участием анионов уксусной, малоновой и лимонной кислот являются реакции (2), (4), (6), (8), (10) и (12) с константами скоростей 5.75, 0.0676, 49.0, 0.135, 5.75 и 245 с^{-1} соответственно. Эти константы на

Таблица 1. Реакции переноса протона в растворе уксусной кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_1 = 1.74 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$k_1 = 8.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	(1)
		$k_{-1} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{HAc} + \text{OH}^-$	$K_2 = 5.75 \cdot 10^{-10}$ моль/л	$k_2 = 5.75 \text{ с}^{-1}$	(2)
		$k_{-2} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	

Таблица 2. Реакции переноса протона в растворе малоновой кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
Первая ступень диссоциации			
$\text{H}_2\text{Mal} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{HMal}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_3 = 1.479 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$k_3 = 7.39 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	(3)
		$k_{-3} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{HMal}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{H}_2\text{Mal} + \text{OH}^-$	$K_4 = 6.761 \cdot 10^{-12}$ моль/л	$k_4 = 0.0676 \text{ с}^{-1}$	(4)
		$k_{-4} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
Вторая ступень диссоциации			
$\text{HMal}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} \text{Mal}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_5 = 2.042 \cdot 10^{-6}$ моль/л	$k_5 = 1.02 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	(5)
		$k_{-5} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	
$\text{Mal}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} \text{HMal}^- + \text{OH}^-$	$K_6 = 4.90 \cdot 10^{-9}$ моль/л	$k_6 = 49.0 \text{ с}^{-1}$	(6)
		$k_{-6} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	

Таблица 3. Реакции переноса протона в растворе лимонной кислоты

Реакции переноса протона	Константы равновесия реакций	Константы скорости реакций	
Первая ступень диссоциации			
$H_3Cit + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} H_2Cit^- + H_3O^+$	$K_7 = 7.413 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$k_7 = 3.71 \cdot 10^7$ с ⁻¹ $k_{-7} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(7)
$H_2Cit^- + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8} H_3Cit + OH^-$	$K_8 = 1.349 \cdot 10^{-11}$ моль/л	$k_8 = 0.135$ с ⁻¹ $k_{-8} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(8)
Вторая ступень диссоциации			
$H_2Cit^- + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} HCit^{2-} + H_3O^+$	$K_9 = 1.738 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$k_9 = 8.69 \cdot 10^5$ с ⁻¹ $k_{-9} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(9)
$HCit^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-10}]{k_{10}} H_2Cit^- + OH^-$	$K_{10} = 5.751 \cdot 10^{-10}$ моль/л	$k_{10} = 5.75$ с ⁻¹ $k_{-10} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(10)
Третья ступень диссоциации			
$HCit^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-11}]{k_{11}} Cit^{3-} + H_3O^+$	$K_{11} = 4.074 \cdot 10^{-7}$ моль/л	$k_{11} = 2.04 \cdot 10^4$ с ⁻¹ $k_{-11} = 5 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(11)
$Cit^{3-} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-12}]{k_{12}} HCit^{2-} + OH^-$	$K_{12} = 2.45 \cdot 10^{-8}$ моль/л	$k_{12} = 245$ с ⁻¹ $k_{-12} = 1 \cdot 10^{10}$ л/(моль с)	(12)

много порядков больше, чем константа скорости диссоциации молекул воды в чистой воде, равная $2.5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Вследствие этого скорость реакции диссоциации молекул воды в диффузионных слоях мембранных систем значительно превышает скорость диссоциации воды в чистой воде. Конечно, в точном варианте расчёта скорости диссоциации воды в рассматриваемых системах необходимо учитывать не только константы скоростей, но и концентрации анионов и молекул кислот.

При токах, превышающих предельный ток в мембранных системах, на поверхности анионообменных мембран с высокой скоростью про-

текает реакция диссоциации молекул воды. Это приводит к повышению напряжения на мембране, и на вольтамперной характеристике становятся незаметны вклады от реакций с участием анионов кислот, протекающих в прилегающем к мембране растворе.

Несмотря на то, что при токах, меньших предельных, в системе «Ralex АМН – раствор кислой соли» протекают реакции протонирования – депротонирования с участием анионов органических кислот, это не находит отражения в частотных спектрах импеданса гетерогенной мембраны Ralex АМН (рис. 4, 5). В них в диапазоне

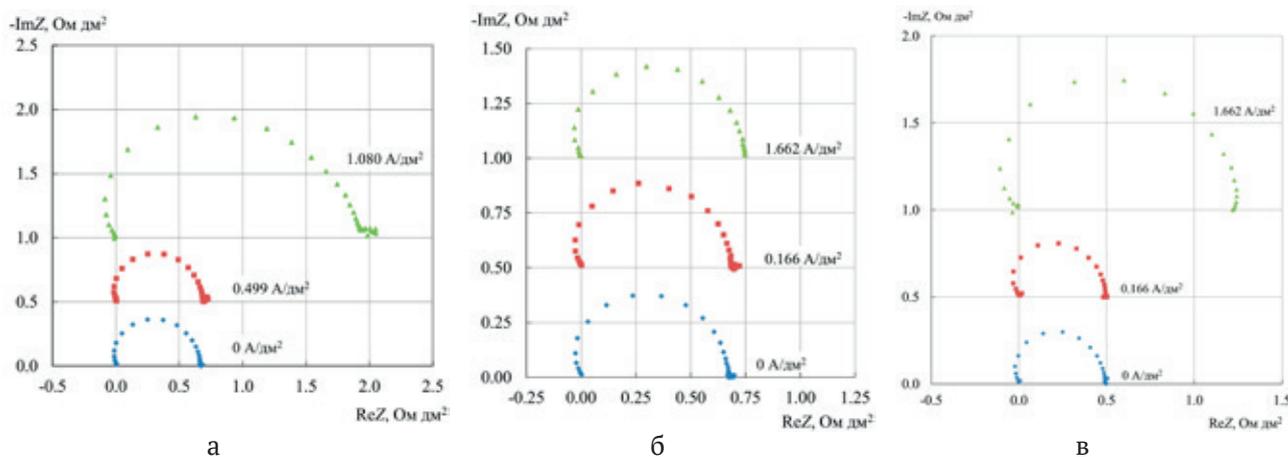


Рис. 4. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Ralex АМН в 0.1 моль-экв/л растворах NaAc (а), Na₂Mal (б) и NaHMal (в)

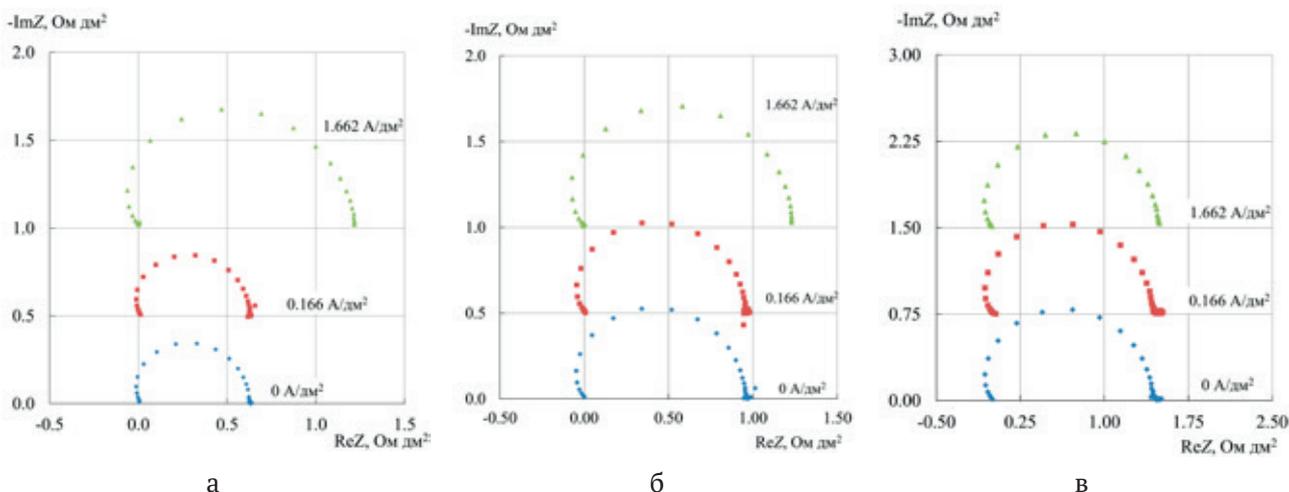


Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Ralex АМН в 0.1 моль-экв/л растворах Na_3Cit (а), Na_2HCit (б) и NaH_2Cit (в)

частот 0.1 Гц – 1 МГц присутствует только одна искажённая полуокружность. Возможно, что появление в таких же случаях дополнительных полуокружностей в системе с гомогенной мембраной Lancyтом® АНТ (рис. 6, 7) вызвано более интенсивной электроконвекцией, возникающей

на поверхности гетерогенной анионообменной мембраны при протекании через неё электрического тока [29, с. 240].

В области допредельных плотностей тока на поверхности мембраны Lancyтом® АНТ в растворах Na_2Mal протекают процессы протони-

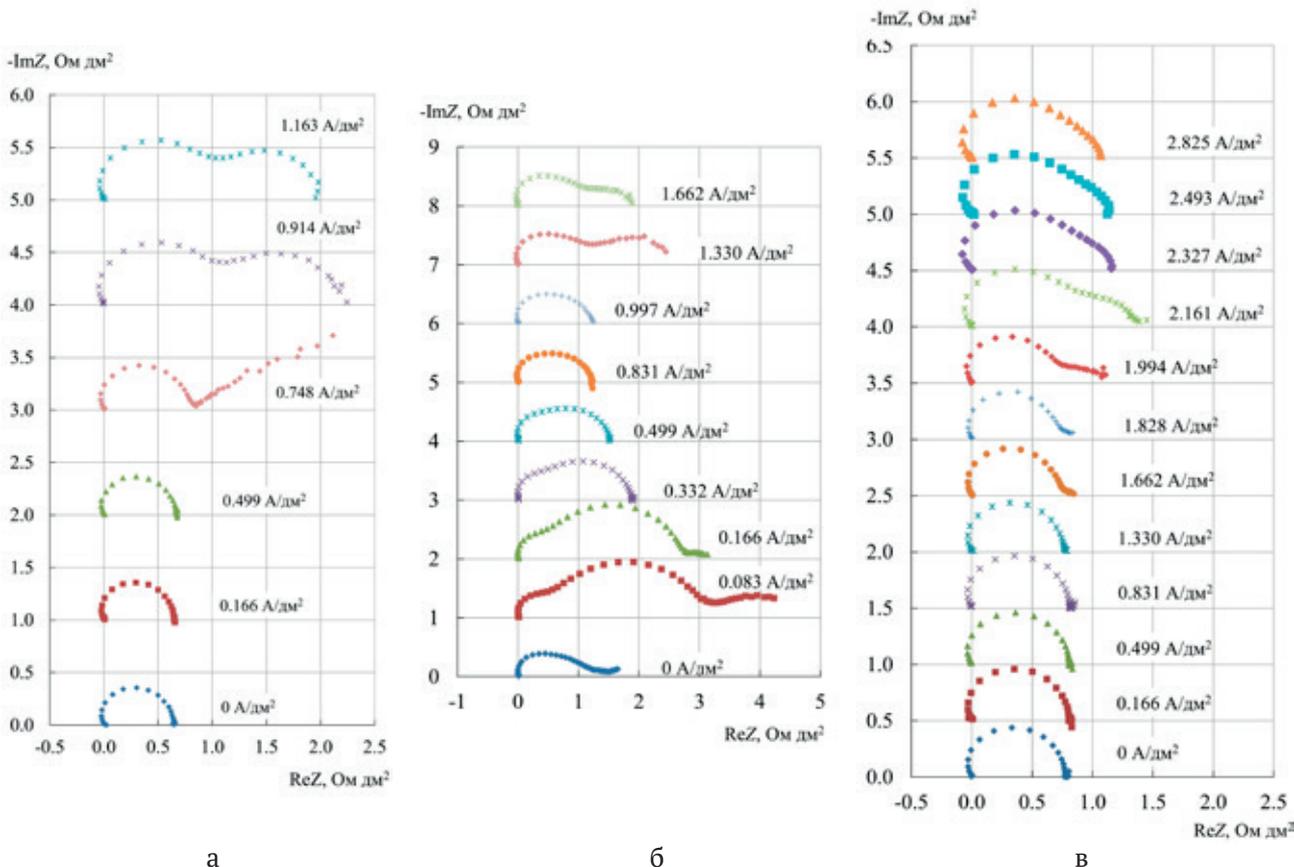


Рис. 6. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах NaAc (а), Na_2Mal (б) и NaHMal (в)

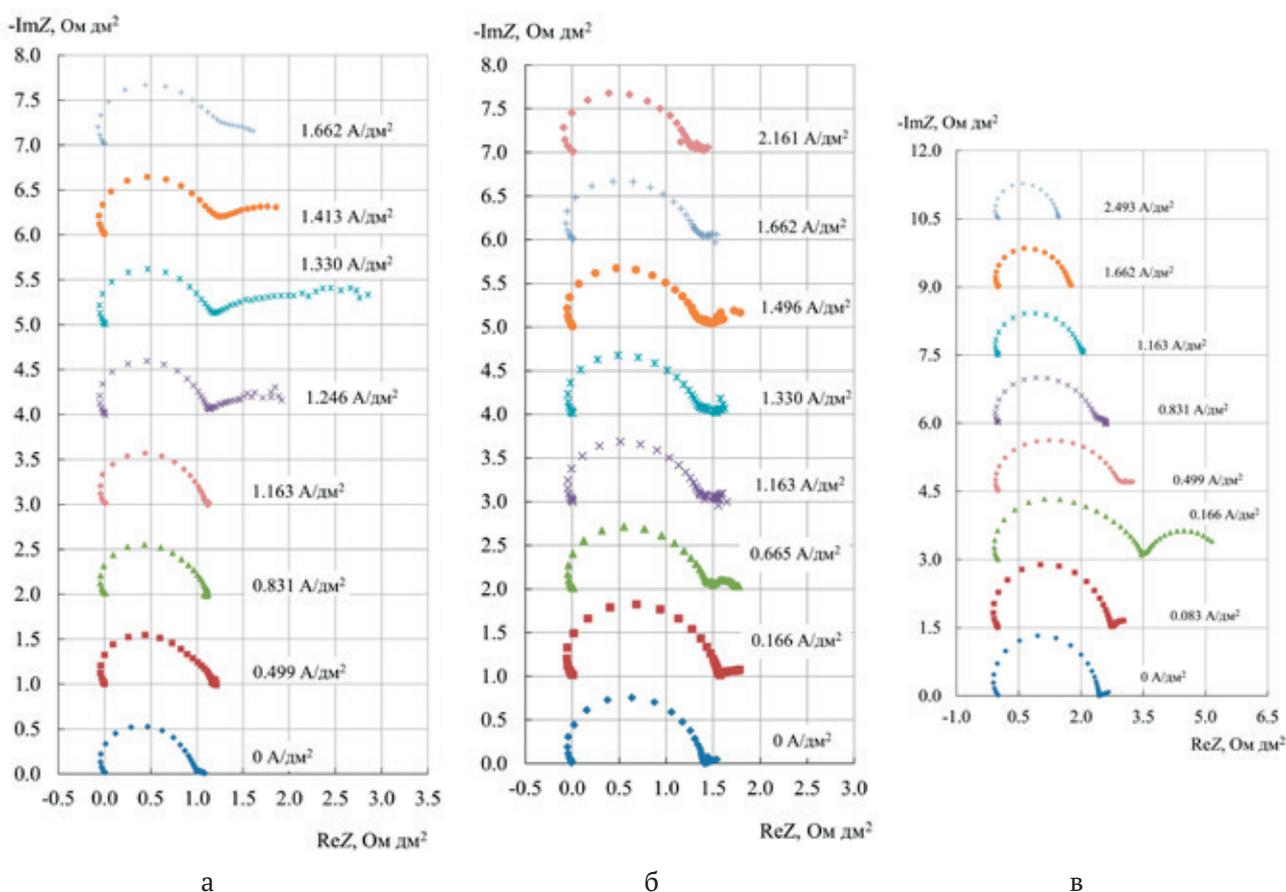


Рис. 7. Частотные спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны Lancyтом® АНТ в 0.1 моль-экв/л растворах Na_3Cit (а), Na_2HCit (б) и NaN_2Cit (в)

рования – депротонирования анионов органических кислот, вызывающие появление дополнительного полукруга в низкочастотной части спектра импеданса (рис. 6б). В растворах Na_2HCit и NaN_2Cit в этой области токов этот процесс выражен слабо (рис. 7б, 7в).

4. Заключение

Вольтамперные характеристики анионообменных мембран Ralex АМН и Lancyтом® АНТ в растворах средних солей уксусной, малоновой и лимонной кислот имеют традиционный вид за исключением системы «мембрана Lancyтом® АНТ – малонат натрия». Причина нелинейности участка допредельного тока в последней системе не ясна, эта система требует дополнительного исследования. Нелинейный вид участков вольтамперных кривых при токах меньше предельного вызван протеканием реакций переноса протона между молекулами воды и карбоксильными группами анионов кислот, или молекулами кислот. Это приводит к возрастанию на много порядков константы скорости диссоциации

молекул воды в растворах солей органических кислот. Частотные спектры электрохимического импеданса позволяют по появлению дополнительных полукружностей в спектрах выявить протекание новых процессов в мембранной системе при протекании через неё электрического тока. В большинстве случаев результаты импедансных измерений исследованных систем согласуются с результатами вольтамперометрии, однако на частотных спектрах импеданса гетерогенной мембраны процессы протонирования – депротонирования в растворе с участием анионов органических кислот не находят отражения. Возможно, эта особенность вызвана большей интенсивностью электроконвекции около поверхности гетерогенных анионообменных мембран, чем в случае гомогенных анионообменных мембран. Дополнительную информацию о процессах переноса ионов через анионообменные мембраны в системах, содержащих соли органических кислот, может дать измерение потоков ионов и эффективных чисел переноса иона через эти мембраны.

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. Kemperman A. J. B. *Handbook bipolar membrane technology*. Enschede: Twente University Press (TUP). 2000. 275 p. Режим доступа: <https://research.utwente.nl/en/publications/handbook-bipolar-membrane-technology>
2. Hoek E. M. V., Tarabara V. V. (eds). *Encyclopedia of membrane science and technology*. Vol. 3. Hoboken, NJ: Wiley; 2013. 2328 p. <https://doi.org/10.1002/9781118522318>
3. Tanaka Y. *Ion exchange membranes. Fundamentals and applications, 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier Science; 2015. 522 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63319-4.00002-x>
4. Jiang C., Wang Y., Xu T. Membranes for the recovery of organic acids from fermentation broths. *Membrane Technologies for Biorefining*. 2016: 135–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100451-7.00006-2>
5. Ran J., Wu L., He Y., ... Xu T. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science*. 2017;522: 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
6. Karaffa L., Ch. P. Kubicek Ch. P. Production of organic acids by fungi. In: *Encyclopedia of Mycology*. Óscar Zaragoza, Arturo Casadevall (eds.). Elsevier; 2021. pp. 406–419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.21066-2>
7. Szczygiełda M., Prochaska K. Effective separation of bio-based alpha-ketoglutaric acid from post-fermentation broth using bipolar membrane electrodialysis (EDBM) and fouling analysis. *Biochemical Engineering Journal*. 2021;166: 107883. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107883>
8. Melnikov S. S., Nosova E. N., Melnikova E. D., Zabolotsky V. I. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes. *Separation and Purification Technology*. 2021;268: 118561. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118561>
9. Mandal P., Mondal R., Goel P., Bhuvanesh E., Chatterjee U., Chattopadhyay S. Selective recovery of carboxylic acid through PVDF blended anion exchange membranes using electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2022;292: 121069. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121069>
10. Karpenko T. V., Kovalev N. V., Kirillova K. R., ... Zabolotsky V. I. Competing transport of malonic and acetic acids across commercial and modified RALEX AMH anion-exchange membranes. *Membranes and Membrane Technologies*. 2022;4: 118–126. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020056>
11. Котов В. В., Исаев Н. И., Шапошник В. А. Перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны. *Журнал физической химии*. 1972;46: 539–540. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28901705> (Kotov V. V., Isaev N. I., Shaposhnik V. A. Transfer of weak electrolytes through ion-exchange membranes. *Journal of Physical Chemistry*. 1972;46: 539–540.)*
12. Решетникова А. К. Рожкова М. В., Котов В. В., Акименко И. Б. Перенос дикарбоновых кислот через ионообменные мембраны. *Электрохимия*. 1996;32(2): 200–203. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28932488>
13. Vasil'eva V. I., Reshetnikova A. K. Diffusion boundary layers in transport of aliphatic acids in electromembrane systems. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002;38: 965–971. <https://doi.org/10.1023/A:1020284826862>
14. Vasil'eva V. I., Grigor'chuk O. V., Shaposhnik V. A. Limiting current density in electromembrane systems with weak electrolytes. *Desalination*. 2006;192(1–3): 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.044>
15. Козадерова О. А. Сорбционные, диффузионные характеристики и электропроводность анионообменных мембран в растворах молочной кислоты и хлорида натрия. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023;23(4): 539–546.
16. Chandra A., Tadimetri J. G. D., Bhuvanesh E., Pathiwada D., Chattopadhyay S. Switching selectivity of carboxylic acids and associated physico-chemical changes with pH during electrodialysis of ternary mixtures. *Separation and Purification Technology*. 2018;193: 327–344. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.048>
17. Martí-Calatayud M. C., Evdochenko E., Bär J., García-Gabaldón M., Wessling M., Pérez-Herranz V. Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS. *Journal of Membrane Science*. 2020;595: 117592. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117592>
18. Pismenskaya N. D., Rybalkina O. A., Kozmai A. E., Tsygurina K. A., Melnikova E. D., Nikonenko V. V. Generation of H⁺ and OH⁻ ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*. 2020;601: 117920. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117920>
19. Rybalkina O. A., Sharafan M. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Two mechanisms of H⁺/OH⁻

ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions. *Journal of Membrane Science*. 2022;651: 120449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>

20. Chandra A., Bhuvanesh E., Chattopadhyay S. A critical analysis on ion transport of organic acid mixture through an anion-exchange membrane during electro dialysis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;178: 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>

21. Gorobchenko A. D., Mareev S. A., Rybalkina O. A., Tsygurina K. A., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment. *Journal of Membrane Science*. 2023;683: 121786. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121786>

22. MEGA Group; RALEX® electro separation membranes. Режим доступа: <https://www.mega.cz/membranes>

23. Acid/Alkali resistance Anion IEM-LANCYТОМ® IEM-Bipolar-ED-RED-LiOH-LANRAN. Режим доступа: http://lanran.com.cn/?list_8/102.html

24. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Шарфан М. В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска. *Электрохимия*. 2006;42(12): 1494–1500. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9433364>

25. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta*. 1984;29: 151–158. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)

26. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия; 1989. 448 с

27. Eigen M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: Elementary processes. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1964;3(1): 1–19. <https://doi.org/10.1002/anie.196400011>

28. Фёршт Э. Структура и механизм действия ферментов. М.: Мир; 1977. 432 с.

29. Nikonenko V. V., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., ... Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016;235: 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.014>

Информация об авторах

Карпенко Татьяна Валерьевна, м. н. с. научно-исследовательской части Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5840-7984>
tany1328@mail.ru

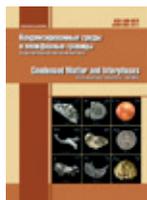
Шраменко Владислава Владимировна, лаборант научно-исследовательской части Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

vladislava.19991211@gmail.com

Шельдешов Николай Викторович, д. х. н., профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0577-6265>
sheld_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 06.12.2023; принята к публикации 11.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54.057: 544.478: 549.731.11

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>**Синтез, исследование каталитической и сорбционной активности наноразмерного феррита никеля (II) в отношении метилового оранжевого**А. А. Мещерякова¹✉, Е. В. Томина^{1,2}, С. А. Титов¹, Ань Тьен Нгуен³, А. И. Дмитренко²¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова»,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация³Педагогический университет Хошимина,
ул. Ан Зьонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, Вьетнам**Аннотация**

Наноразмерные магнитные ферриты-шпинели привлекают все большее внимание как функциональные материалы для катализа и сорбции. Преимущество таких катализаторов и сорбентов определяется их химической устойчивостью в агрессивных средах и термической стабильностью, большой площадью удельной поверхности, высокой намагниченностью насыщения, позволяющей создавать на их основе магнитоуправляемые функциональные материалы. В данной статье представляются результаты синтеза нанопорошка феррита никеля (II), его характеристики, исследования каталитической и сорбционной активности в отношении красителя метилового оранжевого.

Синтезированный методом цитратного горения нанокристаллический NiFe_2O_4 охарактеризован методами рентгеновской дифракции (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Проведено тестирование никелевой шпинели как катализатора фентоноподобной реакции окислительной деструкции метилового оранжевого при УФ-облучении с $\lambda = 270$ нм. Осуществлена дифференциация окисления с сорбцией красителя на наноразмерном катализаторе NiFe_2O_4 . Кинетика окислительной деструкции поллютанта при ультрафиолетовом облучении в присутствии катализатора удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка, константа скорости реакции составляет 0.0191 мин^{-1} . Степень деструкции метилового оранжевого за 150 мин достигает 99 %. Параллельный эксперимент без добавления пероксида водорода к раствору красителя позволил оценить сорбционную способность наноразмерного феррита никеля (II). Концентрация красителя через 150 мин за счет сорбции уменьшается на 7.5 %, равновесная сорбционная емкость NiFe_2O_4 невелика и составляет 0.132 мг/г. Это свидетельствует о деколоризации раствора метилового оранжевого преимущественно за счет его каталитической окислительной деструкции по типу реакции Фентона.

Вышеизложенное позволяет рассматривать наноразмерный феррит никеля как перспективный материал для процессов очистки сточных вод путем глубокого окисления органических поллютантов.

Ключевые слова: феррит никеля, нанопорошок, фотокатализ, реакция Фентона

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Благодарности: Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Мещерякова А. А., Томина Е. В., Титов С. А., Нгуен А. Т., Дмитренко А. И. Синтез, исследование каталитической и сорбционной активности наноразмерного феррита никеля (II) в отношении метилового оранжевого. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 456–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>

✉ Мещерякова Анна Андреевна, e-mail: anna-meshcheryakova@internet.ru

© Мещерякова А. А., Томина Е. В., Титов С. А., Май В. К., Нгуен А. Т., Дмитренко А. И. 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Meshcheryakova A. A., Tomina E. V., Titov S. A., Nguyen A. T., Dmitrenkov A. I. Synthesis of nanoscale nickel (II) ferrite and a study of its catalytic and sorption activities towards methyl orange. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 456–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>

1. Введение

В последние годы резко возрос интерес к наноразмерным ферритам со структурой шпинели как полифункциональным материалам. Преимущество наноразмерных шпинелей (MeFe_2O_4 , где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$) как катализаторов и сорбентов определяется, в первую очередь, их химической устойчивостью в кислых средах, термической стабильностью, высокоразвитой поверхностью, высокой намагниченностью насыщения [1, 2]. Магнитные свойства ферритов открывают возможности создания на их основе магнитоуправляемых функциональных материалов, в первую очередь, катализаторов и сорбентов.

В настоящее время катализаторы на основе ферритов-шпинелей уже имеют достаточно широкий спектр областей применения, таких как окислительная дегидратация углеводов, разложение спиртов, очистка выхлопных газов автомобилей [3–6].

Ферриты-шпинели [7,8] и наноконпозиты на основе ферритов [9–11] используются в ряде технологий для очистки сточных вод от поллютантов: красителей, антибиотиков, производных фенола и т. д.

Наноразмерные катализаторы и сорбенты должны обладать не только высокой активностью вследствие развитой поверхности с большим количеством активных центров, но и быть продуктами энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий, чтобы сделать экономически обоснованным их промышленное внедрение. Для масштабного практического использования ферритов среди множества известных методов их синтеза [12–16] необходимо выделить простые, воспроизводимые и экономичные методы, позволяющие регулировать характеристики наноразмерных ферритов-шпинелей с целью получения образцов с большим количеством активных центров для катализа и сорбции и магнитными свойствами, необходимыми и достаточными для управления внешним магнитным полем.

Цель данного исследования заключалась в синтезе наноразмерного феррита никеля (II), являющегося мягким магнитным материалом со структурой обратной шпинели, методом цитратного горения и тестировании его в качестве катализатора фентоноподобной реакции окислительной деструкции красителя метило-

вого оранжевого.

2. Экспериментальная часть

Синтез NiFe_2O_4 осуществляли методом цитратного горения согласно [17]. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.0200. Для идентификации фаз использовалась база данных JCP-DC, эталонная карточка № 54-0964 [18]. О размере и морфологии частиц делали выводы по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120). РЭМ изображение образца и количественный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250.

Исследование каталитической активности наноразмерного феррита никеля (II) проводили в модельной реакции окисления метилового оранжевого (МО) пероксидом водорода. Для этого готовили раствор, содержащий 0.0100 мг/мл метилового оранжевого и 10 мас. % пероксида водорода. Уровень pH раствора, равный 4.5, поддерживали ацетатным буфером. Затем в серию проб раствора объемом 15.00 мл добавляли по 0.2500 г катализатора. Аналогично проводили контрольные измерения концентраций раствора МО без катализатора.

Эксперимент проводили при ультрафиолетовом облучении с $\lambda = 270$ нм (УФ-лампа Light-Best UVC, 25 Вт). Концентрацию МО определяли методом фотоколориметрии (фотоколориметр «КФК-3-01»). Аналитическая длина волны для МО составляла 364 нм. Степень деструкции рассчитывали по формуле (1):

$$W = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где W – степень деструкции %, C_0 – концентрация красителя в начальный момент времени, C_t – концентрация красителя в данный момент времени.

Для дифференциации каталитического окисления и сорбции красителя на наноразмерном катализаторе NiFe_2O_4 был выполнен эксперимент по вышеописанной методике в темноте без добавления в растворы окислителя H_2O_2 . В этом случае окислительная деструкция МО не

осуществлялась, а деколоризация раствора обуславливалась только сорбцией поллютанта на феррите. Время статической сорбции составляло 2.5 часа. Сорбционную емкость феррита никеля (II) определяли по уравнению (2):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация раствора органического красителя, моль/л, C – концентрация органического красителя через определенное время после начала реакции, моль/л, V – объем раствора адсорбата, л, m – масса феррита, г.

3. Результаты и их обсуждение

Рефлексы на дифрактограмме синтезированного методом цитратного горения нанопорошка (рис. 1) относятся к целевой фазе $NiFe_2O_4$ (JCPDC № 54-0964). Идентифицирован одиночный рефлекс малой интенсивности оксида железа Fe_2O_3 , что не представляется критичным

вследствие потенциальной каталитической активности иона Fe^{3+} .

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц $NiFe_2O_4$, рассчитанный с использованием формулы Дебая–Шеррера [19], составляет 31 ± 2 нм.

По данным ПЭМ (рис. 2.) установлено, что частицы $NiFe_2O_4$ имеют форму близкую к сферической. Наблюдаются отдельные крупные частицы размером 90–100 нм, однако преобладающая фракция частиц имеет размер в диапазоне 21–50 нм. Средний размер частиц $NiFe_2O_4$ по данным ПЭМ составляет 38 ± 3 нм. Расчетные значения ОКР по данным РФА в целом коррелируют с результатами ПЭМ.

Средние значения массовых и атомных процентов элементов Ni, Fe, O по данным энергодисперсионного анализа (табл. 1) соответствуют ожидаемому химическому составу синтезируемых образцов. Присутствие остаточного углерода на энергодисперсионном спектре (рис. 3)

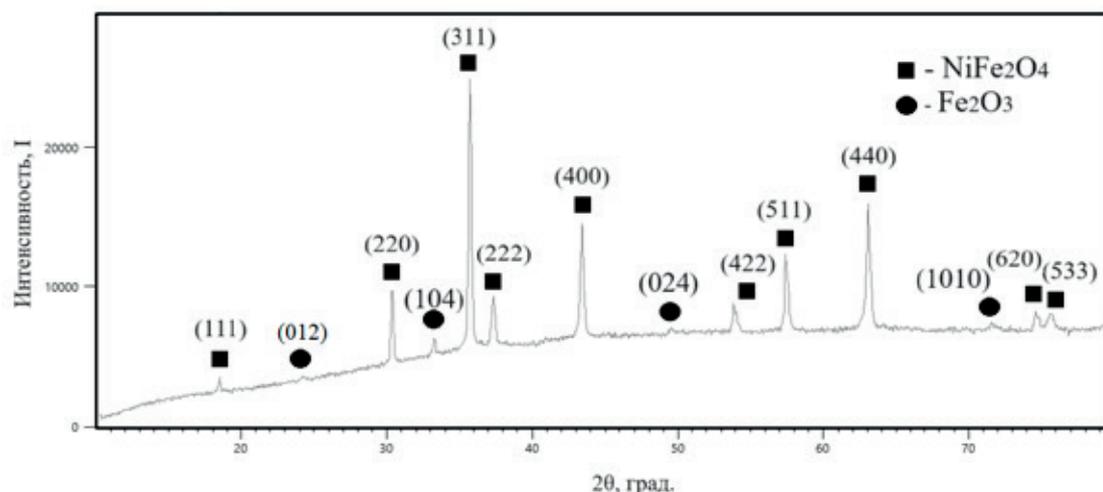


Рис. 1. Дифрактограмма нанопорошка $NiFe_2O_4$

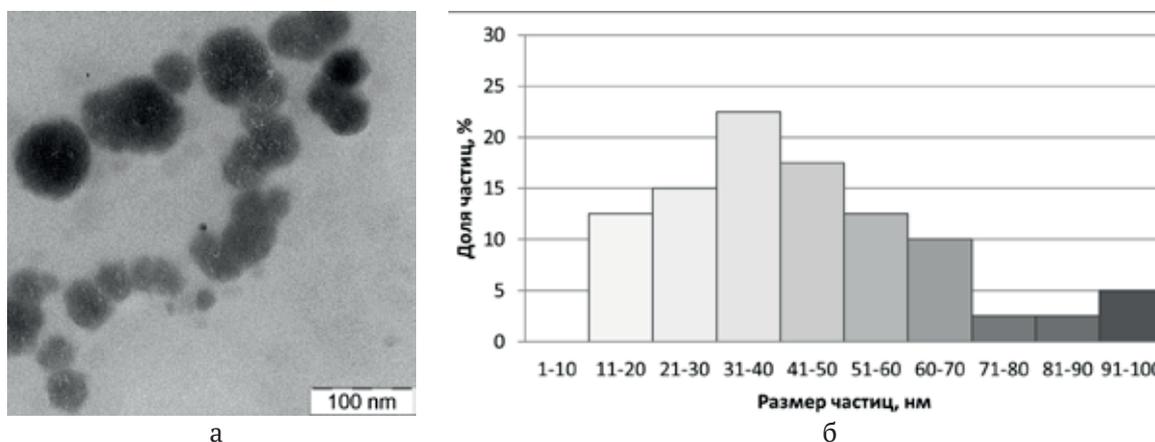


Рис. 2. ПЭМ изображение (а) и гистограмма распределения частиц $NiFe_2O_4$ по размерам (б)

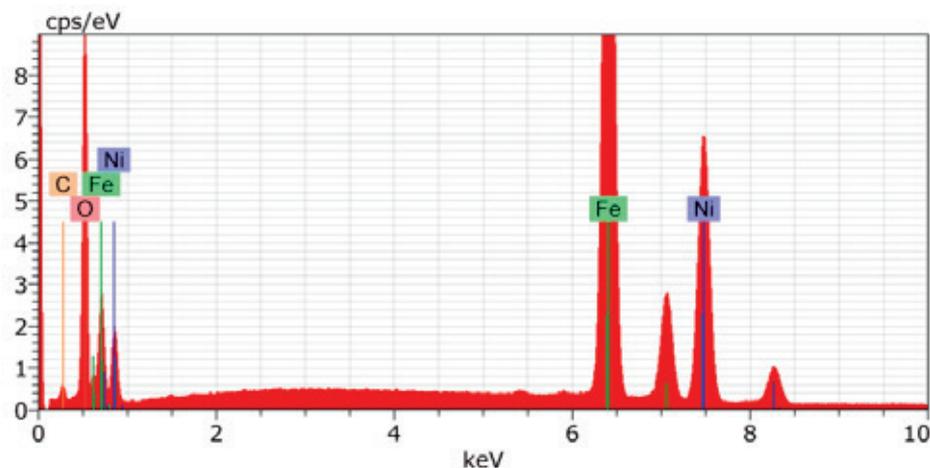


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр NiFe_2O_4

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа нанопорошка феррита

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	30.50	55.05
Fe	40.19	20.78
Ni	24.21	11.91
C	5.10	12.26

свидетельствует о вероятном накоплении в порах нанопорошка твердых рентгеноаморфных продуктов деструкции геля без полного окисления продуктов сгорания.

Для поверхности феррита никеля (II) характерна «кораллоподобная» структура, кристаллиты имеют выраженную агломерацию (рис. 4). Опираясь на данные ПЭМ, можно предположить, что агломераты NiFe_2O_4 размером до 20 мкм образованы наночастицами размером менее 100 нм. На РЭМ изображении отчетливо дифференцируются равноосные мелкие частицы с выраженной кристаллическостью.

Достаточно высокая пористость шпинели объясняется выделением газообразных продуктов горения полимерного геля, прежде всего, оксидов углерода CO и CO_2 , что является отличительной чертой наноразмерных порошков, синтезированных методом цитратного горения [20].

Экспериментально обнаружено, что синтезированный методом цитратного горения нанопорошок никелевой шпинели является эффективным гетерогенным катализатором разложения пероксида водорода по типу реакции Фентона. Окислительная деструкция МО под воздействием УФ излучения в присутствии катализатора NiFe_2O_4 протекает более интенсивно, чем в его

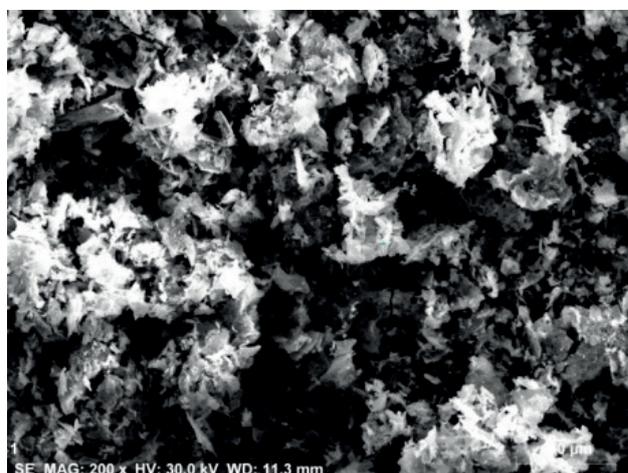


Рис. 4. РЭМ изображение нанопорошка NiFe_2O_4

отсутствии (рис. 5). Концентрация красителя при каталитическом окислении через 2.5 часа после начала реакции уменьшается в 17 раз. В отсутствие катализатора после 2.5 часов реакции концентрация МО уменьшается только в 2 раза.

Степень деструкции красителя метиленового оранжевого без катализатора при видимом освещении через 2.5 часа реакции составила 50%. В присутствии феррита никеля (II) с УФ облучением реакционной смеси степень деструкции МО возросла до 99%.

Кинетические кривые окислительной деструкции красителя по форме соответствуют псевдо-первому порядку реакции. Оценка константы скорости проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 6). Константа скорости реакции окислительной деструкции МО при УФ-облучении в присутствии NiFe_2O_4 составила 0.0191 мин^{-1} . Константа скорости в от-

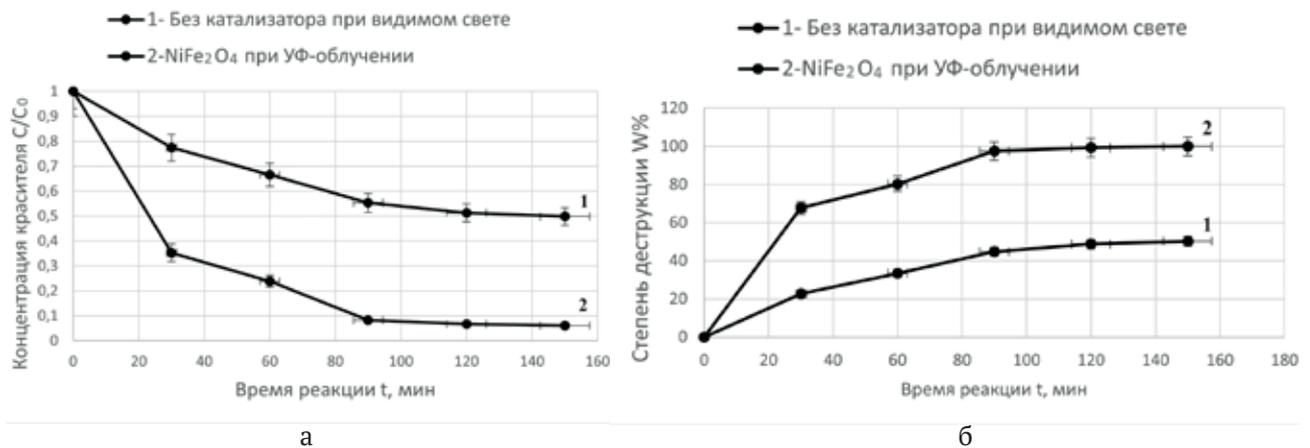


Рис. 5. Изменение концентрации (а) и степень деструкции (б) красителя МО без катализатора (1) и в присутствии NiFe₂O₄ при воздействии УФ-облучения (2)

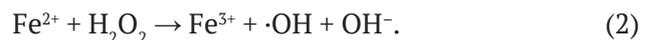
сутствии катализатора при естественном освещении практически на порядок меньше и равна 0.0044 мин⁻¹.

Осуществление процесса без окислителя H₂O₂ выявило небольшую сорбционную способность никелевой шпинели в отношении МО, концентрация красителя через 2.5 часа уменьшается на 7.5 % (рис. 7).

Сорбционная емкость NiFe₂O₄ достигает максимального значения 0.132 мг/г за 120 мин (рис. 7, вставка), что свидетельствует о незначительном вкладе сорбции в общий процесс декolorизации раствора МО в присутствии наноразмерного катализатора NiFe₂O₄.

Структура смешанной шпинели, характерная для феррита никеля (II), предполагает распределение ионов Fe³⁺ в октаэдрических и тетраэдрических пустотах. Каталитическая активность ферритов-шпинелей в Фентон-процессах обусловлена образованием с их участием активных

окислителей при разложении пероксида водорода. Авторами [21] формирование гидроксильных радикалов ·ОН связывается с активностью ионов Fe²⁺, а за образование радикалов ·ООН преимущественно отвечают ионы Fe³⁺. Октаэдрические ионы Fe³⁺ восстанавливаются до степени окисления +2 решеточным кислородом [22]. Ионы Fe³⁺ в тетраэдрической позиции, проявляя электроноакцепторные свойства (реакция 1), способствуют образованию активных центров фентон-подобной реакции Fe²⁺, на которых разложение пероксида водорода протекает с образованием гидроксильных радикалов (реакция 2):



УФ облучение вызывает регенерацию Fe²⁺ с образованием гидроксильных радикалов и молекулярного кислорода (реакции 3, 4):

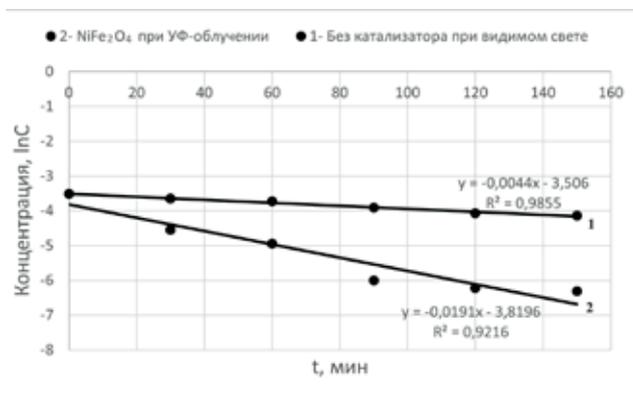


Рис. 6. Кинетические кривые окисления МО пероксидом водорода в координатах ln C – t без катализатора (1) и в присутствии катализатора NiFe₂O₄ (2)

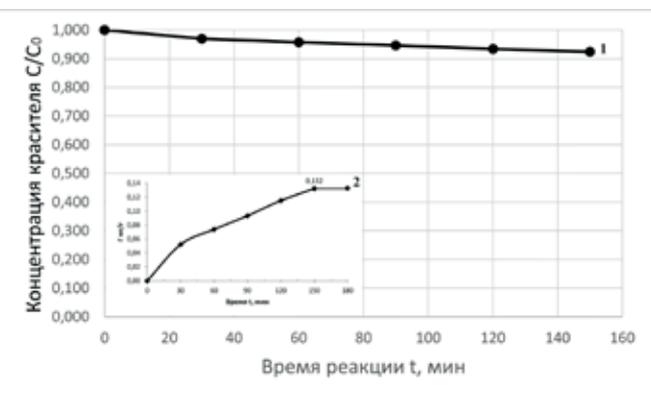
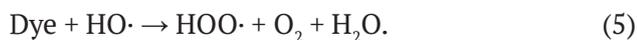


Рис. 7. Кривые сорбции МО в присутствии NiFe₂O₄ (1) и сорбционной емкости феррита (2)



Радикалы-окислители окисляют молекулу красителя в соответствии с уравнением (5):



Ранее нами в аналогичных условиях для наноразмерного CoFe_2O_4 со структурой обратной шпинели как катализатора фентоноподобного окисления метилового оранжевого установлена константа скорости 0.0354 мин^{-1} [23]. Вероятно, пара $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в решетке шпинели увеличивает каталитическую активность феррита кобальта в сравнении с NiFe_2O_4 за счет ускоренного переноса электронов. Ионы кобальта Co^{2+} располагаются в центре кислородных октаэдров, и электроны ионов кислорода легко могут участвовать в окислении H_2O_2 с образованием гидроксил-радикалов и переходом кобальта в степень окисления +3. Вероятность участия ионов никеля в силу преимущественной степени окисления +2 в подобном процессе гораздо ниже, тем не менее, в [24] методом РФЭС подтверждено присутствие ионов Ni^{3+} в никелевой шпинели после озонирования щавелевой кислоты. Однако необходимо подчеркнуть, что значение константы скорости окисления МО в присутствии NiFe_2O_4 превышает таковое для окислительной деструкции МО в похожих условиях в присутствии в качестве катализатора наноразмерной нормальной шпинели ZnFe_2O_4 (0.010 мин^{-1}), где катион А также имеет одну степень окисления +2, несмотря на достаточно высокую удельную поверхность катализатора $453.1 \text{ м}^2/\text{г}$ [25]. Это согласуется с данными [24] о плохой способности ZnFe_2O_4 к переносу электронов с переходом катиона А в состояние Zn^{3+} .

4. Заключение

Методом цитратного горения синтезирован наноразмерный феррит никеля со структурой шпинели (данные РФА) со средним размером частиц $38 \pm 3 \text{ нм}$ (данные ПЭМ). Установлена высокая каталитическая активность нанодисперсного NiFe_2O_4 в фентоноподобной реакции окисления красителя метилового оранжевого. При оптимизированных условиях и эффективном контроле параметров, включая время контакта, pH раствора, дозу катализатора и дополнительного УФ облучения удаляется более 99 % загрязняющего вещества. Степень окислительной деструкции красителя без катализатора со-

ставляет 50 %. Константа скорости реакции окислительной деструкции МО при УФ облучении в присутствии феррита никеля (II) составила 0.0191 мин^{-1} , в отсутствие катализатора при естественном освещении была равна 0.0044 мин^{-1} . Сорбционная емкость NiFe_2O_4 достигает максимального значения 0.132 мг/г за 120 мин, а значит сорбция вносит незначительный вклад в декolorизацию раствора МО в целом.

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

- Gagan K. B., Sumit B., Mahavir S., Khalid M. B. *Ferrites and multiferroics fundamentals to applications: fundamentals to applications*. Springer Singapore; 2021. 213 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-7454-9>
- Sharma S. K. (ed). *Spinel nano ferrites. Synthesis, properties and applications*. Springer Cham; 2021. 475 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-79960-1>
- Winiarska K., Klimkiewicz R., Tylus W., ... Szczygieł I. Study of the catalytic activity and surface properties of manganese-zinc ferrite prepared from used batteries. *Journal of Chemistry*. 2019;201: 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/5430904>
- Ramazania A., Fardood S. T., Hosseinzadeha Z., ... Jooc S. W. Green synthesis of magnetic copper ferrite nanoparticles using tragacanth gum as a biotemplate and their catalytic activity for the oxidation of alcohols. *Iranian Journal of Catalysis*. 2017;7(3): 181–185.
- Taghavi Fardood S., Ramazani A., Golfar Z., Joo S. W. Green synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) nanoparticles using tragacanth gel. *Quarterly Journal of Applied Chemical Research*. 2017;11(3): 19–27.
- Thomas J., Thomas N., Girgsdies F., Beherns M., Huang X., Sudheesh V. D. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by constant pH co-precipitation and their high catalytic activity in CO oxidation. *New Journal of Chemistry*. 2017;41: 7356–736. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00558J>
- Зеленская Е. А., Чернышев В. М., Шабельская Н. П., ... Власенко А. И. Изучение каталитической активности оксидов переходных элементов в реакции разложения пероксида водорода. *Фундаментальные исследования*. 2016;4: 261–265.
- Артемьянов А. П., Земскова Л. А., Иванов В. В. Каталитическое жидкофазное окисление фенола в

- водных средах с использованием катализатора углеродное волокно/(железо, оксид железа). *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. 2017;60(8): 88–95. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5582>
9. Ding C., Zhao H., Zhu X., Liu X. Preparation of cotton linters' aerogel-based C/NiFe₂O₄ photocatalyst for efficient degradation of methylene blue. *Nanomaterials*. 2022;12(12): 2021. <https://doi.org/10.3390/nano12122021>
10. Goma H., Abd El-Monaem E. M., Eltaweil A. S., Omer A. M. Efficient removal of noxious methylene blue and crystal violet dyes at neutral conditions by reusable montmorillonite/NiFe₂O₄@amine-functionalized chitosan composite. *Scientific Reports*. 2022;15;12(1): 15499. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-19570-1>
11. Tomina E., Novikova L., Kotova A., ... Alekhina Y. ZnFe₂O₄/zeolite nanocomposites for sorption extraction of Cu²⁺ from aqueous medium. *Applied Chemistry*. 2023;(3):452–476. <https://doi.org/10.3390/applied-chem3040029>
12. Rashidi S., Ataie A. One-step synthesis of CoFe₂O₄ nano-particles by mechanical alloying. *Advanced Materials Research*. 2014;829: 747–751. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.829.747>
13. Srinivasa Rao K., Ranga Nayakulu S. V., Chaitanya Varma M., Choudary G. S. V. R. K., Rao K. H. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain Co_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;451(1): 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
14. Manikandan A., Sridhar R., Arul Antony S., Ramakrishna S. A simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄ nanostructures. *Journal of Molecular Structure*. 2014;1076: 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.07.054>
15. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A. Influence of synthesis methods on structural and magnetic characteristics of Mg–Zn-ferrite nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;473: 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
16. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лаврушина С. С. *Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов*. Учебное пособие для вузов. Воронеж: Издательство: ИПЦ ВГУ; 2007.
17. Meshcheryakova A. A., Tomina E. V., Titov S. A. Study of the sorption and catalytic properties of nickel ferrite with respect to 2,4-dinitrophenol. *High Energy Chemistry*. 2023;57: 342–345. <https://doi.org/10.1134/S0018143923080180>
18. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base. International Centre for Diffraction Data, 1997.
19. Brandon D., Kaplan U. *Microstructure of materials. Research and control methods*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd; 1999, p. 384.
20. Томина, Е. В. Куркин Н. А., Конкина Д. А. Наноразмерный катализатор ZnFe₂O₄ для очистки сточных вод от красителей окислительной деструкцией. *Экология и промышленность России*. 2022;26(5): 17–21. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-5-17-21>
21. Maldonado A. C. M., Winkler E. L., Raineri M., ... Lima E. Free-radical formation by the peroxidase-like catalytic activity of MeFe₂O₄ (M = Fe, Ni, and Mn) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(33): 20617–20627. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05371>
22. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., ... Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H₂O₂ decomposition: synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*. 2020;46(17): 27517–27530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>
23. Куркин Н. А., Волков А. С., Дорошенко А. В., Гудкова Н. А., Томина Е. В. *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы VII Всероссийской научной конференции*. Казань; 2023. с. 248–249.
24. Zhang F., Wu C., Kaiyi W., Zhou H., ... Wei S. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2017;547: 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.038>
25. Shabelskaya N. P., Egorova M. A., Vasileva E. V., Polozhentsev O. E. Photocatalytic properties of nano-sized zinc ferrite and zinc chromite. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2021;12(1): 015004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/abde3b>

Информация об авторах

Мещерякова Анна Андреевна, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4899-609X>
anna-meshcheryakova@internet.ru

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>
tomina-e-v@yandex.ru

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

<https://orcid.org/0000-0003-3919-8571>
tienna@hcmue.edu.vn

Дмитренко Александр Иванович, к. т. н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9296-1762>
dmitrenkov2109@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 22.04.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

Особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов

Т. А. Минакова^{1✉}, С. А. Калужина², Е. Н. Аксёнова²

¹Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»,
ул. Старых Большевиков, д. 54 а, Воронеж 394064, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи – исследование влияния гидрокарбонат-ионов на локальную активацию алюминия при температуре 25 °С.

Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии, оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа изучены особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М).

Установлена область концентраций гидрокарбоната натрия, где алюминий подвергается локальной активации, получены экспериментальные данные о зависимости основных количественных характеристик данного процесса (потенциала питтингообразования, потенциала локальной активации и индукционного периода) от концентрации гидрокарбоната натрия. На основе формально-кинетического подхода предложен механизм локальной активации алюминия в гидрокарбонатных средах.

Ключевые слова: гидрокарбонат натрия, алюминий, локальная активация, пассивация, вольтамперометрия, хроноамперометрия, сканирующая электронная микроскопия

Для цитирования: Минакова Т. А., Калужина С. А., Аксёнова Е. Н. Особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 464–473. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

For citation: Minakova T. A., Kaluzhina S. A., Aksenova E. N. Features of aluminum local activation in the presence of bicarbonate ions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 464–473. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

✉ Минакова Татьяна Анатольевна, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

© Минакова Т. А., Калужина С. А., Аксёнова Е. Н., 2024



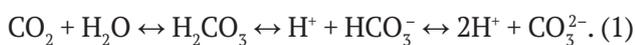
Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Основными источниками поступления гидрокарбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород или алюмосиликатов, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности. Гидрокарбонат-ионы являются одними из основных анионов, содержащихся в природной воде, поступающей в системы водоснабжения, оборудование которых изготавливается из различных металлов и сплавов, в том числе алюминия, меди, сталей и др. [1–5].

Согласно литературным данным [6, 7], у меди и железа существует способность как к пассивации, так и к развитию локальных поражений в зависимости от содержания гидрокарбонатного раствора. Так, в [8, 9] установлено, что в разбавленных электролитах ($C_{\text{NaHCO}_3} \leq 0.08 \text{ М}$) образующиеся пассивные слои обладают низкими защитными характеристиками, и HCO_3^- -ионы выступают в качестве активаторов питтинговой коррозии, вызывая депассивацию металла при потенциалах локальной активации больше потенциала коррозии. С увеличением концентрации HCO_3^- -ионов защитные свойства оксидной пленки по отношению к питтингообразованию (ПО) повышаются, что объясняется стабилизацией пассивной пленки на меди и железе под действием формирующихся в этих условиях малахита или основного карбоната железа соответственно. В отличие от анодного поведения меди и железа в разбавленных растворах, в более концентрированных ($C(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ М}$) наблюдается широкая зона их пассивности (вплоть до потенциала выделения кислорода). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в этом случае не фиксирует появления питтингов (ПТ) на указанных выше металлах после их анодного окисления [10].

Иной подход предложен в [11, 12]. Согласно ему ПО на меди не связано с особыми свойствами HCO_3^- -ионов, обладающих слабой активирующей способностью, а определяется величиной рН растворов, возрастающей в концентрированных средах, что приводит к более глубокому пассивному состоянию металла. Влияние рН проявляется также и в изменении соотношения CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . В равновесных условиях соблюдается баланс между всеми четырьмя формами [3, 4, 13]:



При рН = 4.3 в воде присутствует практически только CO_2 . С увеличением рН растет содержание HCO_3^- , при рН = 8.35 в воде присутствуют только ионы HCO_3^- , а при рН ~ 12 – только ионы CO_3^{2-} [13].

Известно [14–22], что алюминий и его сплавы могут находиться в пассивном состоянии, а также подвергаться локальной активации (ЛА) в присутствии хлорид-, сульфат-, нитрат- и других ионов. При этом в литературе практически не содержится сведений о поведении алюминия и его сплавов в присутствии гидрокарбонат-ионов. В работах [23–24] проведены исследования по влиянию температуры на ЛА алюминия в растворах NaHCO_3 . Параллельно показано, что при концентрациях 10^{-5} – 10^{-4} и $5 \cdot 10^{-3}$ – $10^{-1} \text{ М NaHCO}_3$ алюминий находится в пассивном состоянии, а при концентрациях $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ М NaHCO}_3$ – подвергается ЛА. Обнаруженное неоднозначное поведение алюминия [23–24], а также наличие различных взглядов [6–12] на роль рН гидрокарбонатных растворов и HCO_3^- -ионов в процессах ЛА на металлах при низком содержании в растворе требует более детального исследования в широкой зоне потенциалов, уточнения концентрационных границ ЛА и ее кинетических параметров, а также установления механизма процесса ЛА алюминия в гидрокарбонатных средах. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния гидрокарбонат-ионов на локальную активацию алюминия при температуре 25 °С.

2. Экспериментальная часть

Эксперименты осуществляли на стационарном алюминиевом (Al 99.99 %) электроде в водных растворах гидрокарбоната натрия в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, которые готовили из реактивов марки «Ч» на дистиллированной воде и выдерживали сутки. Контроль рН исследуемых растворов (на рН-метре РН-107 с точностью до 0.1) показал изменение значения рН от 6.5 до 7.7 с увеличением содержания электролитов.

Перед каждым опытом поверхность алюминия шлифовали на наждачной бумаге с уменьшающимся радиусом зерна, полировали на фильтровальной бумаге, обезжировали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Электролитической ячейкой служила стеклянная трехэлектродная ячейка с неразделенными катодным и анодным пространствами и

свободным доступом воздуха. Рабочий (алюминиевый) и вспомогательный платиновый электроды вместе с отводом от электролитического ключа крепили в крышке ячейки. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ($E = 0.20$ В), находящийся в электролитическом

ключе, заполненном рабочим раствором при комнатной температуре и заканчивающимся капилляром Габера–Луггина. Все потенциалы в работе в дальнейшем пересчитывали по шкале нормального водородного электрода [25–28].

Анодное поведение алюминия в соответствующих растворах NaHCO_3 изучали при комнатной температуре на потенциостате IPC-Compact с помощью программного обеспечения Equivalent Circuits Solver (Ver 1.2) (точность ± 0.002 В).

В качестве основного электрохимического метода исследования выбрали вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала, для реализации которого в настоящей работе в начале каждого опыта электрод помещали в рабочий раствор и выдерживали в нем в течение 10 минут, после чего снимали анодную поляризационную кривую (АПК) от установившегося потенциала со скоростью сканирования $v_p = 0.15$ В/мин, последовательно смещая потенциал электрода в область положительных значений вплоть до $E = +1.00$ В. Для количественной оценки стадии зарождения ПТ использовали потенциал ПО ($E_{\text{ПО}}$), т. е. критическое значение потенциала, положительнее которого проявляется активирующее действие анионов. Приблизительно $E_{\text{ПО}}$ определяли по потенциалу, отвечающему резкому росту анодного тока на АПК [29–31].

Дополнительные исследования осуществляли методом хроноамперометрии, в рамках которого по форме кинетических $I - \tau$ кривых при фиксированных значениях потенциалов можно судить о том, в каком состоянии находится исследуемый металл: активно растворяется, пассивируется или подвергается ЛА. При этом количественной характеристикой ЛА служит потенциал ЛА ($E_{\text{ЛА}}$), фактически отвечающий потенциалу образования первых метастабильных ПТ, дальнейшее развитие или репассивация которых определяется рядом причин: условиями эксперимента, природой металла и активатора, температурой и скоростью образования ПТ. Для получения хроноамперограмм (ХАГ) перед каждым опытом поверхность электрода обрабатывали по выше указанной методике. Затем электрод выдерживали в рабочем растворе в течение

10 мин. После этого образец анодно поляризовали при различных значениях потенциалов вблизи $E_{\text{ЛА}}$. Далее регистрировали изменение тока во времени в течение 10 мин через каждые 10 сек. Полученные хроноамперометрические данные совмещали с визуальными (микроскопическими) наблюдениями [32–34].

Сочетание вольтамперометрического и хроноамперометрического методов в данном случае необходимо, поскольку, как правило, $E_{\text{ЛА}}$ и $E_{\text{ПО}}$ не совпадали между собой, и обычно $E_{\text{ЛА}} < E_{\text{ПО}}$.

При исследовании стадии зарождения ПТ часто пользуются понятием индукционного периода ПО или ЛА ($\tau_{\text{инд}}$) [33, 35], под которым, в зависимости от принятой концепции пассивности металла, понимают время, необходимое для проникновения иона-активатора через оксидную пленку (пленочная теория), либо для успешной конкурентной адсорбции между пассиватором и активатором в пользу последнего (адсорбционная теория) [28, 35]. Величина $\tau_{\text{инд}}$ зависит не только от природы металла, состава раствора, вида активатора, его концентрации, pH, присутствия посторонних веществ и температуры, но и от потенциала электрода. Это дает основание [32, 33, 35] трактовать значение $1/\tau_{\text{инд}}$ как характеристику, пропорциональную скорости реакции, ответственной за возникновение ПТ. Величину $\tau_{\text{инд}}$ определяли по следующей методике. После механической обработки поверхности электрода и погружения его на 10 минут в раствор, образец подвергали анодной поляризации в растворе при потенциале, соответствующем потенциалу устойчивой ЛА, и регистрировали время начала активации электрода $\tau_{\text{инд}}$, соответствующее началу флуктуаций анодного тока или его резкому росту [31, 36].

Электрохимические измерения дополняли визуальным контролем состояния поверхности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (вольтамперометрии, хроноамперометрии) на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 7$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 500$). По форме, диаметру и глубине ПТ, их концентрации на поверхности определяли интенсивность ЛА алюминия в рабочих растворах. Глубину ПТ устанавливали методом двойной фокусировки с помощью микрометрического винта микроскопа МИМ-7, который заключался в поочередной фокусировке оптической системы на внутреннюю поверхность ПТ и на гладкую поверхность металла [37], а диаметр, используя окулярную сетку микроскопа МИМ-7. Фотосъемка разру-

шений поверхности металла проводили цифровой фотокамерой. Морфологию поверхности рабочего электрода определяли методом СЭМ. При этом образец для анализа помещали в кювету в рабочую камеру растрового электронного микроскопа JSM-6510 LV и далее снимали соответствующие микрофотографии.

Элементный состав продуктов, образующихся в ходе электрохимических исследований, определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) на энергодисперсионной приставке BRUKER 129 эВ к сканирующему электронному микроскопу JSM-6510 LV.

3. Результаты и обсуждение

Электрохимические исследования поведения алюминия в гидрокарбонатных растворах позволили установить точную область ЛА металла, соответствующую диапазону концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М. За пределами указанной зоны алюминий сохранял пассивное состояние [23–24]. Результаты исследования показали, что область ЛА характеризуется как изменением формы анодных поляризационных кривых (рис. 1), так и немонотонными зависимостями основных количественных характеристик процесса ЛА ($E_{\text{по}}$, $E_{\text{ЛА}}$ и $\tau_{\text{инд}}$) от концентрации гидрокарбонат-ионов.

В диапазоне от $2 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ М на АПК зафиксировали $E_{\text{по}}$, который варьировал от 0.165 В (в растворе $2 \cdot 10^{-4}$ М NaHCO_3) до 0.766 В (в растворе $4 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3) (табл. 1). При этом на поверхности алюминия после снятия АПК отметили присутствие локальных поражений – ПТ, диаметр (d)

и глубина (h) которых уменьшались с увеличением концентрации HCO_3^- -ионов (табл. 1).

Нарушение пассивности металла в исследуемых системах подтвердили и характерные флуктуации на соответствующих ХАГ, снятых при $E_{\text{ЛА}}$ (рис. 2).

Хроноамперометрически установили, что питтинговые поражения на поверхности алюминия при $E_{\text{ЛА}}$ возникали не сразу, а лишь после некоторого $\tau_{\text{инд}}$ (рис. 2), величина которого заметно возрастала с ростом концентрации NaHCO_3 от $2 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ М. Противоположный эффект наблюдали в растворах $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 , где значение $\tau_{\text{инд}}$ уменьшалось с ростом содержания соли.

При этом $E_{\text{ЛА}}$ сначала постепенно смещали в отрицательную область от 0.180 В (при $2 \cdot 10^{-4}$ М NaHCO_3) до –0.020 В (при $2 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3), а затем начинал резко увеличиваться до 0.600 В (при $4 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3) (табл. 1).

Для более детального изучения морфологии поверхности алюминия провели дополнительное исследование методами СЭМ и РСМ. С помощью последнего установили количественное содержание химических элементов, присутствующих в пленке на поверхности металла до (табл. 2) и после (табл. 3 и 4) электрохимических экспериментов. Затем провели сравнительные исследования области ПТ (табл. 3а и 4а) и поверхности металла без локальных поражений (табл. 3б и 4б).

Согласно полученным данным до электрохимических экспериментов на поверхности алю-

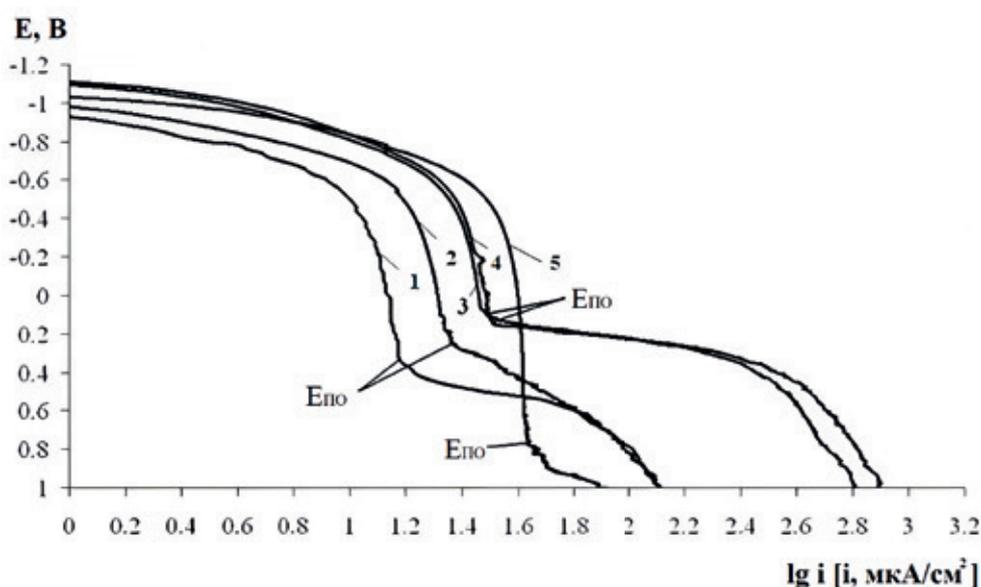


Рис. 1. АПК алюминия в растворе NaHCO_3 с концентрациями $5 \cdot 10^{-4}$ (1), $1 \cdot 10^{-3}$ (2), $2 \cdot 10^{-3}$ (3), $3 \cdot 10^{-3}$ (4), $4 \cdot 10^{-3}$ (5) М ($\tau_p = 0.15$ В/мин, $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$)

Таблица 1. Количественные характеристики процесса ЛА алюминия в растворах NaHCO_3

Концентрация NaHCO_3 , М	pH до/pH после эксперимента	$E_{\text{ПО}}, \text{В}$	$E_{\text{ЛА}}, \text{В}$	$\tau_{\text{инд}}, \text{с}$	Глубина h , мкм	Диаметр d , мкм
$2 \cdot 10^{-4}$	6.5/6.5	0.165	0.180	155	6	10
$5 \cdot 10^{-4}$	6.8/6.8	0.340	0.080	40	6	10
$1 \cdot 10^{-3}$	7.2/7.2	0.260	0.060	53	6	10
$2 \cdot 10^{-3}$	7.4/7.4	0.0830	-0.020	32	<3	5
$3 \cdot 10^{-3}$	7.4/7.4	0.150	-0.020	202	<3	5
$4 \cdot 10^{-3}$	7.7/7.7	0.766	0.600	228	<3	5

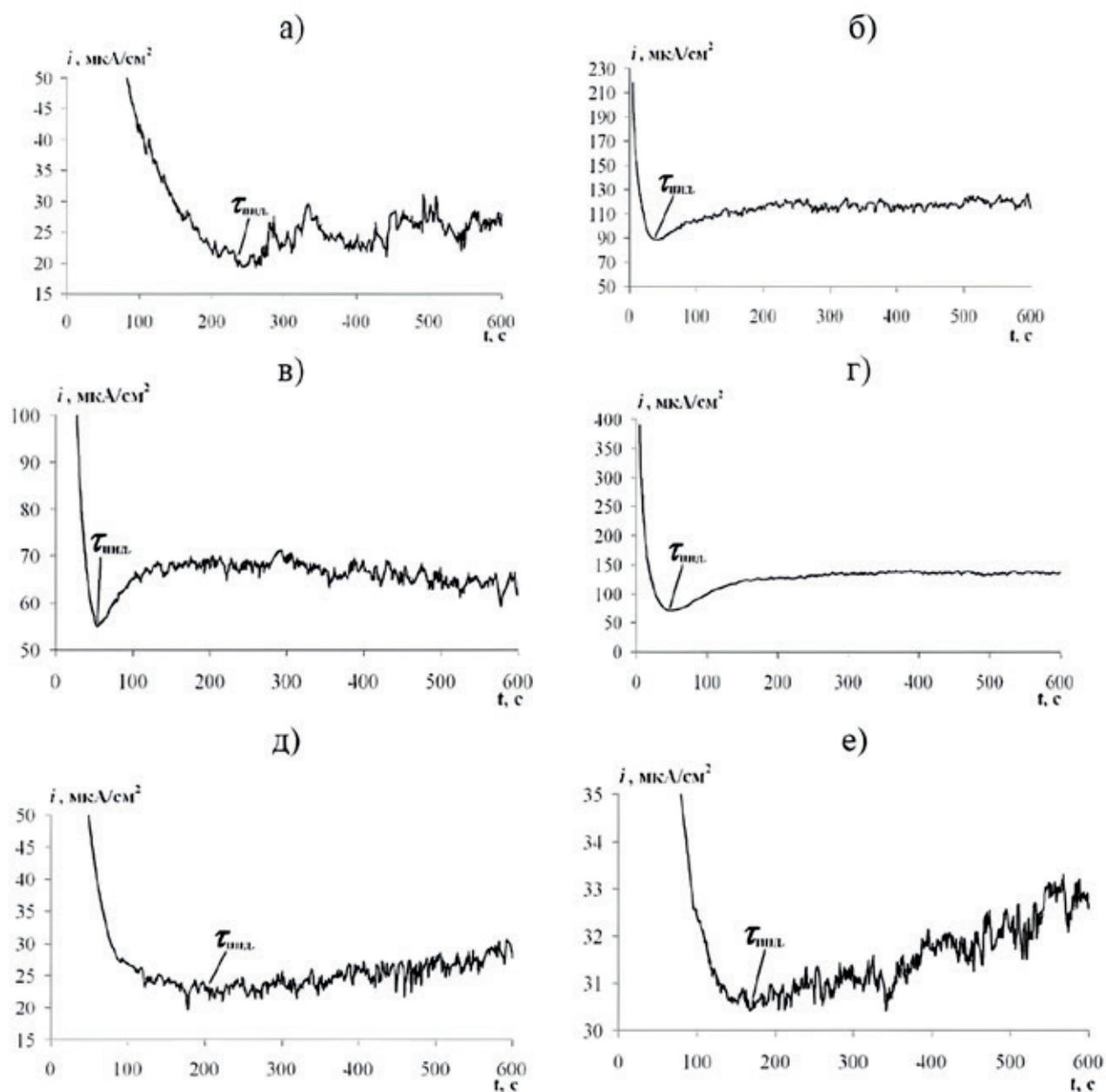


Рис. 2. ХАГ алюминия в растворе NaHCO_3 при: а) $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М и $E = 0.18$ В; б) $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М и $E = 0.08$ В; в) $C = 1 \cdot 10^{-3}$ М и $E = 0.06$ В; г) $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М и $E = -0.02$ В; д) $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М и $E = -0.02$ В; е) $C = 4 \cdot 10^{-3}$ М и $E = 0.60$ В

миния присутствовали элементы: Al, O, Si, и C (табл. 2). После снятия АПК на поверхности алюминия в растворах $1 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 обнаружили следующие элементы: Al, O, C, Na, Si и Mg (весовой процент соответствующего элемента, приведенный в табл. 3–4, соответствовал расположению выбранной на металле зоны). При этом особый интерес представляло соотношение

Таблица 2. Элементный состав пленки (в выделенной области), присутствующей на поверхности алюминия до вольтамперометрических исследований при 25 °С и их количественное соотношение

Рентгеноспектральный микроанализ		Вид поверхности по данным СЭМ
Элемент	Весовой %	
Al	70.38	
O	7.20	
Si	14.17	
C	8.25	

ние весового процента элементов Al и O, связанное с толщиной образующейся на поверхности металла пленки [6, 18, 26]. Так, общая толщина пленки после вольтамперометрических исследований (табл. 3б и 4б) почти в 2 раза больше по сравнению с исходной поверхностью (табл. 2).

На основе формально-кинетического подхода [21, 22] для оценки контролирующей стадии процесса ПО зону ЛА разделили на две области ($n_1 = 0.60$ ($C_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ М) и $n_2 = -2.94$ ($C_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$ М)), на границе которых, вероятно, происходила смена механизма ПО (рис. 3). При этом величина n – кажущийся кинетический порядок реакции по агрессивному иону, а $1/\tau_{\text{инд}}$ – скорость зарождения ПТ [13, 33, 35] :

$$n_{\text{HCO}_3^-} = d \lg(1/\tau_{\text{инд}}) / d \lg C n_{\text{HCO}_3^-}. \quad (2)$$

Полученные в рассматриваемом процессе дробные порядки реакции (рис. 3) связали с точностью определения индукционного периода и, главным образом, с не учетом типа изотермы адсорбции ионов, участвовавших в процессах ПО

Таблица 3. Элементный состав пленки (в выделенной области), присутствующей на поверхности алюминия после вольтамперометрических исследований в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 (в ПТ (а) и в пленке на поверхности (б)) при 25 °С, и их количественное соотношение

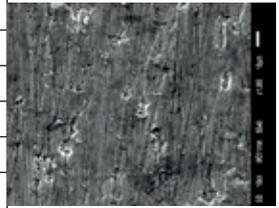
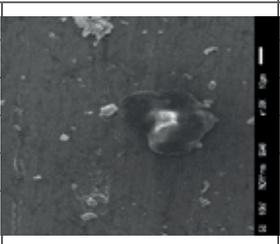
Рентгеноспектральный микроанализ		Вид поверхности по данным СЭМ	Рентгеноспектральный микроанализ		Вид поверхности по данным СЭМ
Элемент	Весовой %		Элемент	Весовой %	
а) в питтинге			б) в пленке на поверхности алюминия		
Na	0.53		Na	0.30	
Al	82.43		Al	75.52	
C	7.06		C	7.62	
O	8.92		O	15.33	
Si	0.67		Si	0.94	
Mg	0.39		Mg	0.29	

Таблица 4. Элементный состав пленки (в выделенной области), присутствующей на поверхности алюминия после вольтамперометрических исследований в растворе $4 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 (в ПТ (а) и в пленке на поверхности (б)) при 25 °С, и их количественное соотношение

Рентгеноспектральный микроанализ		Вид поверхности по данным СЭМ	Рентгеноспектральный микроанализ		Вид поверхности по данным СЭМ
Элемент	Весовой %		Элемент	Весовой %	
а) в питтинге			б) в пленке на поверхности алюминия		
Na	0.29		Na	0.09	
Al	39.32		Al	79.88	
C	47.81		C	4.81	
O	11.45		O	14.23	
Si	0.68		Si	0.99	
Mg	0.45		Mg	0.99	

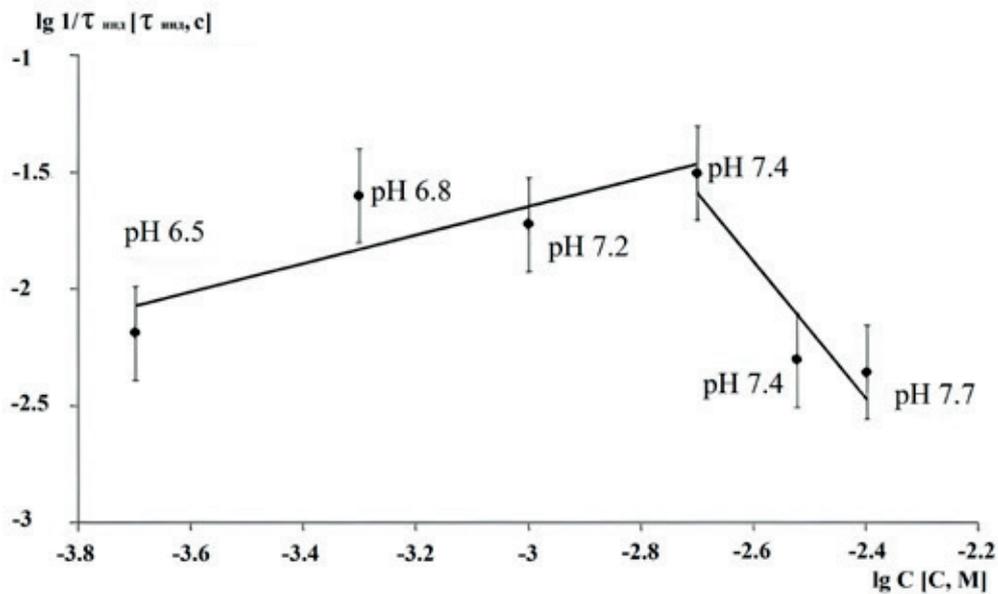


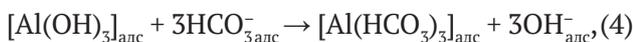
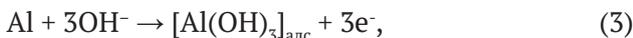
Рис. 3. Влияние концентрации NaHCO_3 и pH на скорость процесса ЛА алюминия ($C_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

и репассивации ПТ, а также доли реальной поверхности локального поражения на алюминии.

Показали, что с увеличением концентрации NaHCO_3 скорость зарождения ПТ ($1/\tau_{\text{инд}}$) сначала возрастала (n_1), а затем убывала (n_2) (рис. 3).

На основе литературных данных, в частности, адсорбционной теории и модели нуклеофильного замещения [22, 35, 38–41], предположили следующий механизм наблюдаемого явления.

В диапазоне концентраций NaHCO_3 от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 6.5–7.4) и $n_1 = 0.60$ пассивирующая пленка обладает низкими защитными характеристиками, и HCO_3^- -ионы выступают в качестве активаторов питтинговой коррозии, вызывая депассивацию алюминия по схеме:

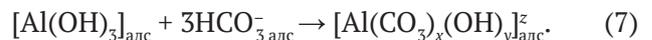
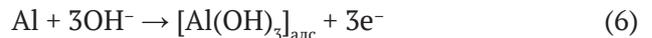


Поскольку кажущийся кинетический порядок процесса по HCO_3^- -ионам $n = 0.60$ (т. е. близок к целочисленной величине 1) (рис. 3), то лимитирующей стадией процесса, скорее всего, является ассоциация комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_3]_{\text{адс}}$ с гидрокарбонат-ионами (4).

Формирующиеся соединения $[\text{Al}(\text{HCO}_3)_3]_{\text{адс}}$ неустойчивы, поскольку образованы слабым основанием и слабой кислотой и, вероятно, в дальнейшем распадаются и переходят в объем электролита (5). Подтверждением данного ме-

ханизма служит образование открытых ПТ на алюминии в данной области ЛА, что отчетливо видно на фотографиях СЭМ (табл. 3а). Параллельно методом РСМ установлено, что соотношение весового процента элементов Al и O в ПТ соответствует изначальной поверхности (табл. 2 и 3а).

С увеличением концентрации HCO_3^- -ионов от $2 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 7.4–7.7) и $n_2 = -2.94$ защитные свойства оксидной пленки по отношению к ПО повышались, наблюдали торможение процесса ЛА, уменьшался диаметр и глубина ПТ (табл. 1), что объяснили стабилизацией пассивной пленки на алюминии по схеме:



Для доказательства представленного механизма получили фотографии СЭМ (табл. 4а), на которых отчетливо видно, что во второй области ЛА ПТ сформировались под «шапкой» из нерастворимого соединения. При этом данные РСМ в ПТ (табл. 4а) показали высокое (по сравнению с исходной поверхностью (табл. 2)) содержание элементов O и C и низкое Al. На основе литературных данных [42] к подобным нерастворимым солям (8) алюминия можно отнести, например, давсонит $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$. Однако для установления точной формулы образующегося на поверхности алюминия химического соединения необходимы дополнительные исследования.

4. Заключение

На основе комплекса независимых физико-химических методов установлены концентрационные границы области локального разрушения алюминия в гидрокарбонатных средах ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3), получены систематические экспериментальные данные о зависимости основных количественных характеристик процесса ЛА ($E_{\text{ПО}}$, $E_{\text{ЛА}}$ и $\tau_{\text{инд}}$) от концентрации гидрокарбоната натрия. Показано, что HCO_3^- -ионы могут проявлять двойственную природу, вызывая как активацию, так и торможение процесса ЛА в зависимости от концентрации гидрокарбонат-ионов. При этом на основе формально-кинетического подхода для оценки контролирующей стадии процесса питтингообразования зона ЛА была разделена на две области $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М и $2 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М концентраций NaHCO_3 с порядком реакции $n_1 = 0.60$ ($C_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М) и $n_2 = -2.94$ ($C_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М) соответственно. На основе адсорбционной теории и модели нуклеофильного замещения предложены механизмы ЛА алюминия в гидрокарбонатных средах. Лимитирующей стадией процесса в первой области ЛА является стадия ассоциация комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_3]_{\text{адс}}$ с гидрокарбонат-ионами. Во второй области ЛА формируются нерастворимого соединения сложного состава (обобщенная формула которого, вероятно, $[\text{Al}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y]_{\text{у-адс}}$) в виде «шапки» над питтингами. Показана смена механизма процесса ЛА алюминия при концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 , связанная с изменением растворимости и природы соединений, формирующих защитную пленку. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение адсорбции гидрокарбонат-ионов на пассивном металле, а также учет типа ее изотерм.

Заявленный вклад авторов

Минакова Т. А. – написание статьи, литературный поиск, развитие методики, итоговые выводы. Калужина С. А. – научное руководство, концепция исследования, редактирование текста, Аксёнова Е. Н. – 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. Балабан-Ирменин Ю. В., Фокина Н. Г., Петрова С. Ю. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. *Энергосбережение и водоподготовка*. 2009;62(6): 1–4. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=kzdbnh>
2. *Массовая концентрация гидрокарбонатов и щелочность природных вод*. Руководящий документ РД 52.24.493–2020. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) Ростов-на-Дону. 2020.
3. Акользин П. А. *Локальная коррозия металла теплоэнергетического оборудования*. М.: Энергоатомиздат; 1992. 272 с.
4. Тодт Ф. *Коррозия и защита от коррозии*. Ленинград: Химия; 1966. 709 с.
5. Балабан-Ирменин Ю. В. *Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей*. М.: Изд-во «Новости теплоснабжения»; 2013. 288 с.
6. Калужина С. А., Зибер И. В. Исследование пассивности меди и ее нарушения в гидрокарбонатных растворах методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии. *Электрохимия*. 2006;42(12): 1501–1506. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9433365>
7. Нафикова Н. Г., Калужина С. А., Санина М. Ю. Специфика пассивного состояния железа в слабощелочных водных средах различного анионного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 376–383. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/214>
8. Skrypnikova E. A., Kaluzhina S. A. Effect of hydrodynamic conditions on copper pitting corrosion inhibition in hydrocarbonate-chloride solutions by benzotriazole. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2015;4(2): 139–145. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-139-145>
9. Thomas J. G. N., Tiller A. K. Formation and breakdown of surface films on copper in sodium hydrogen carbonate and sodium chloride solutions. I. Effect of anion concentrations. *British Corrosion Journal*. 1972;11(7): 256–262.
10. Skrypnikova E. A., Kaluzhina S. A. Inhibition of copper local depassivation in alkaline media with oxygen-containing anions. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2017;2(6): 142–150. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-2-4>
11. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршakov И. К. Питтинговая коррозия меди и механизм ее инициирования в карбонатно-бикарбонатных растворах. *Защита металлов*. 1991;27(6): 934–939.

Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12713135>

12. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. Механизм роста питтинга на меди в бикарбонатных растворах. *Защита металлов*. 1991;27(6): 940–944. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12712488>

13. *Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и прочих рабочих тел* / под ред. А. М. Сухотина, В. М. Беренблит. Ленинград: Химия; 1988. 360 с.

14. Минакова Т. А., Калужина С. А. Особенности анодного поведения алюминия в средах с различным рН в присутствии хлорида натрия и глицина. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2012;12(2): 49–54. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18358962>

15. Борисенкова Т. А., Калужина С. А. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2009;11(2): 106–110. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=kxfprl>

16. Борисенкова Т. А., Калужина С. А. Пассивация и локальная активация алюминия в водных растворах под действием неорганических и органических добавок. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(2): 132–136. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16445515>

17. Минакова Т. А. *Пассивация и локальная анодная активация алюминия в средах различного состава при повышенных температурах*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж: 2013. 18 с. Режим доступа: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01005535132?page=1&rotate=0&theme=white>

18. Калужина С. А., Минакова Т. А. *Пассивация и локальная активация алюминия*. Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing; 2015. 141 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=wecplf>

19. Сатараев Д. А., Ахметова А. Н., Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В. Электрохимическое поведение алюминия в растворах хлорида натрия в присутствии ионов циркония (IV), магния (II) и лантана (III). *Вестник Технологического университета*. 2023;26(10): 96–100. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_10_96

20. Дресвянников А. Ф., Ившин Я. В., Чонг Ф. Т., Хайруллина А. И. Особенности анодного поведения комбинированного электрода титан–алюминий и физико-химические свойства продуктов его растворения. *Физикохимия поверхности и защита*

материалов. 2022;58(1): 77–85. <https://doi.org/10.31857/S0044185622010077>

21. Кеше Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. М.: Металлургия; 1984. 400 с.

22. Синявский В. С. Развитие представлений о питтинговой коррозии и коррозии под напряжением алюминиевых сплавов. *Физическая химия: Сборник докладов НИФХИ им. Карпова Д. Я., 5–9 июня 2000*, Москва. М.: НИИТЭХИМ; 2000. С. 86–98.

23. Калужина С. А., Аксенова Е. Н., Минакова Т. А. Влияние гидрокарбонат-ионов на анодное поведение алюминия при различных температурах. *Коррозия: материалы, защита*. 2016;5(1): 1–6. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vxcilj>

24. Минакова Т. А., Калужина С. А., Аксенова Е. Н. Особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов. *Электрохимия и коррозия металлов и сплавов: Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием; Посвящается 110-летию со дня рождения А. Я. Шаталова, 95-летию со дня рождения И. К. Маршакова, 4–5 октября 2023*, Воронеж. Воронеж: Издательский дом ВГУ; 2023. с. 101–103. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rswpprw>

25. Шаталов А. Я. *Практикум по физической химии*. М.: Высшая школа; 1975. 284 с.

26. Скрыпникова Е. А. *Ингибирование локальной активации меди в щелочных средах при повышенных температурах*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Тамбов: 2009. 24 с. Режим доступа: https://new-dissert.ru/_avtoreferats/01004592734.pdf

27. Хомутов Н. Е. *Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия*. М.: Химия; 1971. 116 с.

28. Гороховская В. И. *Практикум по электрохимическим методам*. М.: Высшая школа; 1983. 191 с.

29. Козин Л. Ф. *Электроосаждение и растворение многовалентных металлов*. Киев: Наукова думка; 1989. 462 с.

30. Рачев Х. *Справочник по коррозии*. М.: Мир; 1982. 517 с.

31. Плэмбек Д. *Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение*. М.: Мир; 1985. 504 с.

32. Revie R. W. *Uhlig's corrosion handbook*. Hoboken: John Wiley & Sons Limited; 2011. 1285 p.

33. Фрейман Л. И. Стабильность и кинетика развития питтингов. *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. 1985;11(1): 3–71.

34. Розенфельд И. Л. *Коррозия и защита металлов*. М.: Металлургия; 1969. 448 с.

35. Кузнецов Ю. И., Лукьянчиков О. А., Андреев Н. Н. О роли природы аниона в начальных стадиях депассивации металлов в нейтральных водных средах. *Электрохимия*. 1985;21(12): 1690–1693.

36. Колотыркин Я. М., Алексеев Ю. В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах. *Электрохимия*. 1995;31(1) 5–10.

37. Жук Н. П. *Курс теории коррозии и защиты металлов*. М.: Металлургия; 1976. 472 с.

38. Скорчеллетти В. В. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия; 1963. 305 с.

39. Кузнецов Ю. И., Лукьянчиков О. А. Иницирование и ингибирование питтингообразования на никеле в нейтральных растворах. *Защита металлов*. 1988;24(2): 241–248.

40. Кузнецов Ю. И., Валуев И. А. О роли анионов в кинетике зарождения питтинга на железе в водных растворах. *Электрохимия*. 1984;20(3): 424–427.

41. Кузнецов Ю. И. Роль концепции комплексобразования в современных представлениях об иницировании и ингибировании питтингообразования на металлах. *Защита металлов*. 2001;37(5): 485–490. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44609967>

42. Степанов С. И., Аунг М. М., Аунг Х. Й., Бояринцев А. В. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов. *Вестник ВГУИТ*. 2018;80(4): 349–355. <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-4-349-355>

Информация об авторах

Минакова Татьяна Анатольевна, к. х. н., доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-8486-0029>

tatiana_bor_vrn@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-4722-1898>

svetlana.kaluzhina@gmail.com

Аксёнова Евгения Николаевна, магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-7648-922X>

tatiana_bor_vrn@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023; одобрена после рецензирования 24.12.2023; принята к публикации 25.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>**Роль химического состава сплавов палладия в их водородопроницаемости**Н. Б. Морозова^{1,2}, А. И. Донцов^{1,2}, Д. А. Погорелова¹, Т. В. Дубовицкая²¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 49, Москва 119334, Российская Федерация**Аннотация**

Целью статьи было выявление роли легирующего компонента в сплавах палладия на параметры водородопроницаемости.

Методами циклической вольтамперометрии и катодно-анодной хроноамперометрии исследовано электрохимическое поведение холоднокатаных сплавов систем Pd-5Pb, Pd-6Ru и Pd-7Y (мас. %) в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода в деаэрированном водном растворе 0.1 М H₂SO₄.

Выявлена роль свинца, рутения и иттрия в процессах внедрения и ионизации атомарного водорода. Данные вольтамперометрии и хроноамперометрии свидетельствуют о более высокой скорости ионизации для сплава Pd-6Ru. Параметры водородопроницаемости, рассчитанные по катодным спадам тока, показывают, что водородопроницаемость сплавов изменяется в ряду Pd-6Ru > Pd-7Y > Pd-5Pb. Эффективная константа скорости инжекции для всех сплавов совпадает в пределах ошибки измерений, тогда как эффективная константа скорости экстракции атомарного водорода выше для Pd-5Pb. Предельная растворимость рутения в сплаве Pd-6Ru способствует пассивации межзеренных границ в сплаве избыточным рутением, оставляя преимущественное движение атомарного водорода только по телу зерна. Это приводит к более высокой водородопроницаемости.

Ключевые слова: палладий, сплавы Pd-7Y, Pd-5Pb, Pd-6Ru, водородопроницаемость, атомарный водород, фазограничный переход, мембранное разделение

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-19-00767.

Для цитирования: Морозова Н. Б., Донцов А. И., Погорелова Д. А., Дубовицкая Т. В. Роль химического состава сплавов палладия в их водородопроницаемости. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 474–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

For citation: Morozova N. B., Dontsov A. I., Pogorelova D. A., Dubovitskaya T. V. The role of the chemical composition of palladium alloys in their hydrogen permeability. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 474–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

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

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Погорелова Д. А., Дубовицкая Т. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Водород в настоящее время широко рассматривается как основной компонент чистой энергии, т. е. энергетическое решение для XXI века и топливо постнефтяной эры. Он позволит снизить угрозу глобального потепления, одновременно гарантируя устойчивость и безопасность энергетики. Водород может быть получен различными методами, такими как водогазовый переход, газовый риформинг из ископаемого топлива и электролиз воды [1–3].

Однако полученный этими способами водород обычно содержит газообразные примеси, которые необходимо дополнительно отделить. Мембранное разделение с экономичностью, энергосбережением, простотой в эксплуатации и экологичностью считается очень перспективной технологией для производства водорода высокой чистоты [4–6].

Палладий обладает высокой селективностью к водороду и проницаемостью, пластичностью, а также высокой химической совместимостью [7, 8]. Его сплавы широко используются в качестве мембранных материалов в технологиях разделения водорода, что позволяет снизить экономические затраты при его производстве [9]. Состав сплава оказывает существенное влияние на его проницаемость для водорода. Металлические мембраны могут содержать металлы и сплавы с целым рядом элементарных компонентов, которые ограничивают диффузию атома H через мембрану из сплава [10, 11]. Высокая стоимость палладия является основным ограничением для его промышленного применения. Таким образом, необходимы альтернативные мембраны из сплава с более высокой проницаемостью для водорода, более низкой стоимостью и более богатыми ресурсами, чем мембраны из сплава Pd.

Легирование палладия такими химическими элементами как Pb, Ru, Cu, Y, Ag позволяет достичь увеличения срока их службы [12–14]. Кроме того, даже небольшие количества некоторых металлов приводят к увеличению твердости, прочности, коррозионной стойкости и облегчают процессы сорбции и десорбции H.

Многообещающим способом получения мембран из металлического сплава Pd с удовлетворительными характеристиками и прочностью является сплавление Pd с Ru [15]. Механические, физические, электрические, кинетические и термодинамические свойства системы PdRu изучались в течение длительного времени [16].

Система Pd–Ru проявляет ограниченную растворимость во всем диапазоне составов в зависимости от температуры. Растворимость Ru в Pd увеличивается с повышением температуры и достигает максимального значения при перитектической температуре для образца, содержащего 21 % Ru. В [17] сообщают, что твердость мембраны из сплава Pd–Ru на 80 % выше, чем у чистого палладия, в то время как проницаемость для водорода очень близка к чистому палладию в диапазоне 4.5–10 мас. % Ru. В целом сплавы Pd–Ru с однородной структурой и произвольным соотношением металлов весьма желательны для фундаментальных научных исследований и коммерческого проектирования материалов [18].

Мембраны из сплава Pd–Y представляют интерес для очистки H от примесей. Во многих работах [19–21] показано, что эти сплавы обладают более высокой диффузионной проницаемостью, чем чистый палладий. Добавление всего 1.68 ат. % Y увеличивает водородопроницаемость при 300 °C примерно на 80 % по сравнению с чистым Pd, в то время как добавление ~ 8 ат. % Y увеличивает проницаемость более чем в 5 раз [22]. Мембрана Pd–8Y демонстрирует максимальную наблюдаемую проницаемость в диапазоне измеренных температур от 25 до 460 °C. Однако согласно [21] при легировании палладия иттрием образуется фаза Pd₇Y, которая снижает растворимость и диффузию водорода, поэтому целесообразнее всего использовать сплавы с низкой атомной долей $X_Y \leq 0.06$.

Перспективным, с точки зрения высокой водородопроницаемости, является сплав Pd–Pb. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая пластичность, и повышают проницаемость по водороду. Максимальная растворимость свинца в палладии достигается при температуре эвтектики (1470 K) и составляет 20 мас. % [23]. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая пластичность, при этом водородопроницаемость повышается. Максимальной водородопроницаемостью обладают сплав с 8 ат. % Pb [24].

Объектами данного исследования служили сплавы на основе палладия с иттрием, свинцом и рутением. Целью работы являлось выявление роли легирующего компонента в сплавах палладия на параметры водородопроницаемости.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны сплавы Pd–5Pb (95 мас. % Pd и 5 мас. % Pb),

Pd-6Ru (94 мас. % Pd и 6 мас. % Ru), Pd-7Y (93 мас. % Pd и 7 мас. % Y). Все исследуемые сплавы представляют собой твердые растворы замещения с ГЦК решеткой. Из представленных сплавов получали фольгу методом холодной прокатки с последующим отжигом при 950 °С в течение 3 ч, а затем проводили прокатку на четырехвалковом стане по 10 проходов с промежуточными вакуумными отжигами при 900 °С в течение 30–90 мин. Толщина исследуемых образцов составила: $L(\text{Pd-5Pb}) = 46$ мкм, $L(\text{Pd-6Ru}) = 30$ мкм, $L(\text{Pd-7Y}) = 50$ мкм, которую измеряли электронным микрометром МК Ц 25.

Геометрические характеристики поверхности изучаемых сплавов проведены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Атомно-силовой микроскоп Solver P47PRO в полуконтактном (прерывисто-контактном) режиме сканирования образца*.

Рабочий раствор, в котором проводили исследования – деаэрированный раствор 0.1 М H_2SO_4 (ос. ч.), приготовленный на бидистиллированной воде. Для деаэрации рабочего раствора через ячейку пропускали химически чистый аргон в течение 30 мин.

На этапе подготовки электрода к эксперименту проводили очистку поверхности фольги: обезжиривание этиловым спиртом (х. ч.) и промывание дистиллированной водой. Затем, с помощью токопроводящего графитового клея на графитовый электрод, наносили фольгу измеренной площади, которая не превышала 0.5 см². Каждый образец использовался в течение одного цикла эксперимента, включающего в себя четырехкратное циклирование потенциала и серию хроноамперограмм с разным временем наводороживания от 1 до 10 с. После этого образец меняли.

Электрохимическое исследование проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при температуре 25 °С с использованием электрода сравнения – медносульфатный (0.311 В), вспомогательного – платинированная платина и рабочего. Рабочим электродом служил электрод из спектрально чистого графита, на который с помощью токопроводящего клея наносили тонкие образцы металлической фольги.

Измерения проводили с использованием потенциостата ИРС-Сомраст с компьютерным управлением. Все потенциалы в работе отнесены к стандартному водородному электроду, а токи – к единице видимой поверхности.

* Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Исследуемый электрод помещался в электрохимическую ячейку, наполненную рабочим раствором, выдерживался 500 секунд при потенциале предподготовки $E_{\text{пр}}$ (для очистки поверхности), величина которого составила 0.3 В.

Получение циклических вольтамперограмм вели при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с, начиная от $E_{\text{пр}}$ в катодную область до возникновения заметного катодного тока восстановления водорода ($E = -0.14$ В). Затем переключали развертку потенциала в анодную область до выделения начала кислорода (до $E = 1.5$ В). Циклирование проводилось 4 раза в одном и том же диапазоне потенциалов для электрохимической очистки поверхности электрода и ее стандартизации.

Кривые хроноамперограмм (ХАГ) регистрировали сразу после получения вольтамперограмм. На первом шаге происходила стандартизация поверхности электрода в течении 500 с при потенциале $E_{\text{пр}}$. Шаг 2 заключался в проведении инъекции атомарного водорода при потенциале наводороживания, равном -0.14 В. В каждом цикле ХАГ изменяли время наводороживания от 1 до 10 с. На 3-м шаге при потенциале пика ионизации происходила экстракция атомарного водорода из сплава. Потенциал ионизации определялся по данным предшествующих вольтамперограмм, а именно по четвертому циклу, и мог меняться при смене образца фольги.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование рельефа поверхности фольги

Характеристики Pd и его сплавов, а также значения шероховатости по результатам АСМ исследований представлены в табл. 1.

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что шероховатость поверхности всех исследуемых сплавов практически одинаковая (рис. 1), параметры кристаллической решетки мало отличаются друг от друга. Основное различие в природе второго компонента заключается в их электронной структуре. Рутений и иттрий являются *d*-металлами, которые проявляют хорошую растворимость по отношению к водороду. В то же время Pb относится к *p*-металлам, для которого данное свойство не является характерным. Поэтому следует предполагать, что сплав Pd-Pb может проявлять меньшую водородопроницаемость по сравнению с Pd-Ru и Pd-Y.

Ограниченная растворимость рутения в палладии [25] приводит к выделению избыточного

Таблица 1. Характеристики палладия и его сплавов

$\omega(X)$, мас. %	Pd	PdX		
		5Pb	6Ru	7Y
Электронная конфигурация	[Kr] $4d^{10}5s^0$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2 6p^2$	[Kr] $4d^5 5s^1$	[Kr] $4d^1 5s^2$
Радиус атома r , пм	137	175	134	178
Параметр решетки [23], нм	0.3890	0.3908	0.3879	0.3875
Шероховатость, нм (30×30 мкм ²)	–	34 ± 5	33 ± 5	32 ± 5

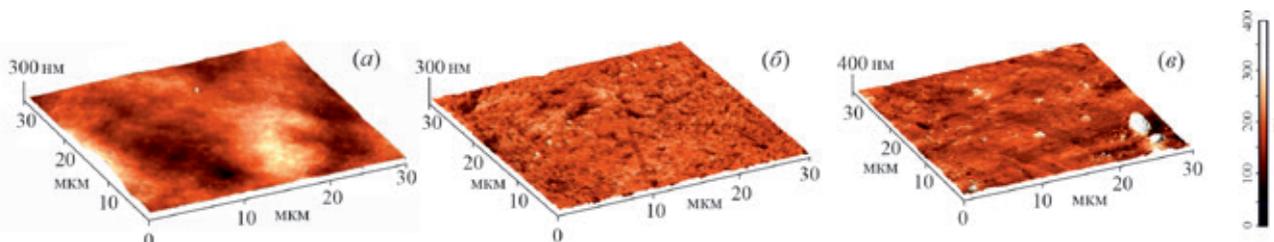


Рис. 1. АСМ-микрофотографии поверхности сплавов Pd5Pb (а), Pd6Ru (б) и Pd7Y (в)

Ru по границам кристаллической решетки для исследуемого в данной работе сплава. Это приводит к пассивации межкристаллитного пространства, которая препятствует движению атомарного водорода по границам в сплаве [26]. Как установлено в [27], доминирующим является поток атомарного водорода через тело кристаллитов, стимулируя появление различных структурных дефектов.

3.2. Электрохимические исследования

Циклические вольтамперограммы, полученные на всех изученных сплавах, имеют схожий вид. Для сплавов Pd-6Ru и Pd-5Pb при потенци-

але около 0.5 В уже с первого цикла вольтамперограмм наблюдается четко выраженный анодный пик, относящийся к ионизации атомарного водорода (рис. 2а, 3а). При потенциале около 0.7 В проявляется небольшой пик, соответствующий восстановлению оксида палладия. Образование PdO происходит на анодной ветви кривой в области потенциалов от 1.2 до 1.3 В и проявляется в виде малозаметного пика тока. Данный факт подтверждается литературными данными [28], а также постоянством расположения и высоты пика восстановления PdO на всех изученных сплавах.

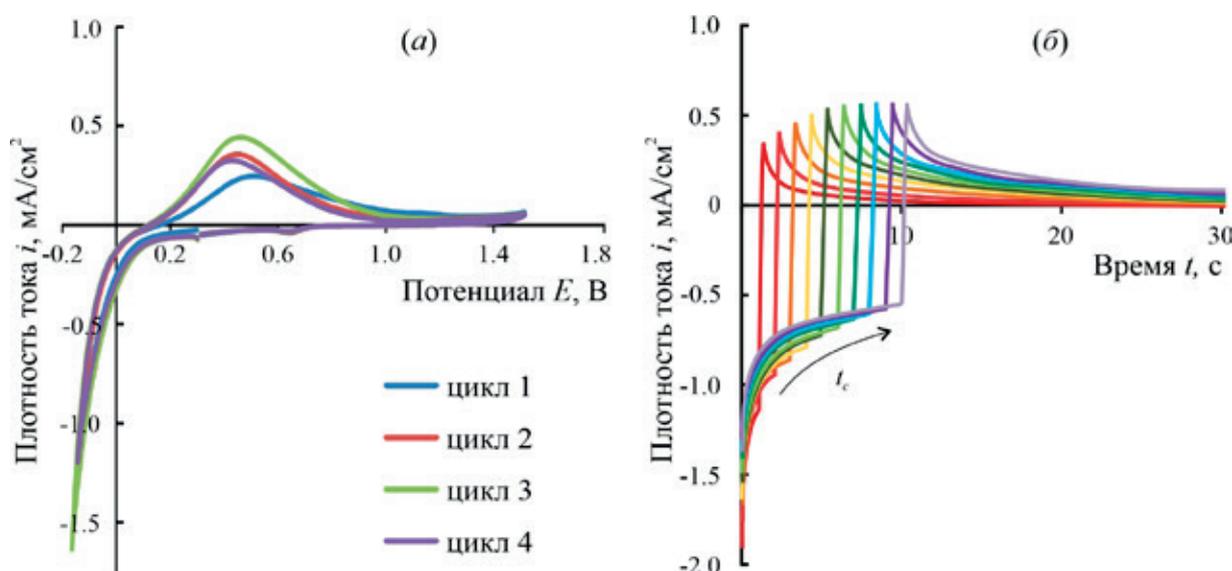


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-5Pb фольги в 0.1 М Н₂SO₄, полученные на исследуемом образце

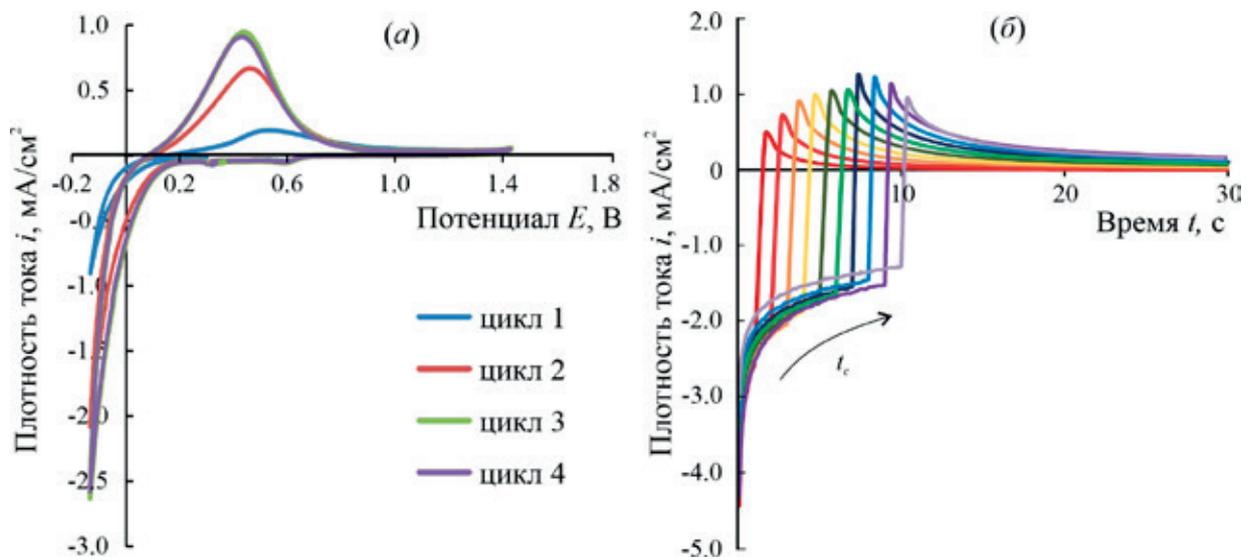


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-6Ru фольги в 0.1 М H₂SO₄, полученные на исследуемом образце

Одновременно с окислением Pd при потенциале около 1.2 В для сплава Pd-7Y наблюдается ярко выраженный анодный пик, который снижается при переходе от 1 к 4 циклу (рис. 4а). Данный пик мы относим к электроокислению артефактов отжига органических веществ, используемых при прокатке сплава до фольги. Необходимо отметить, что на первом цикле вольтамперограммы Pd-7Y не наблюдается пика ионизации водорода, который постепенно проявляется при дальнейшем циклировании потенциала. Это происходит одновременно с исчезновением пика электроокисления. Вероятнее всего, проис-

ходит блокирование активных центров адсорбции, препятствующих взаимодействию атомарного водорода с поверхностью сплава.

Высота пика ионизации водорода на сплавах Pd-5Pb и Pd-7Y достигает 0.5 В, в то время как на сплаве Pd-6Ru почти в два раза выше. Проведение 4-х кратного циклирования потенциала способствует очистки поверхности сплава, что проявляется в росте пика ионизации атомарного водорода [29].

Катодные *i,t*-кривые для всех сплавов характеризуются резким спадом (рис. 2б–4б). При увеличении времени наводороживания от 1 до 10 с про-

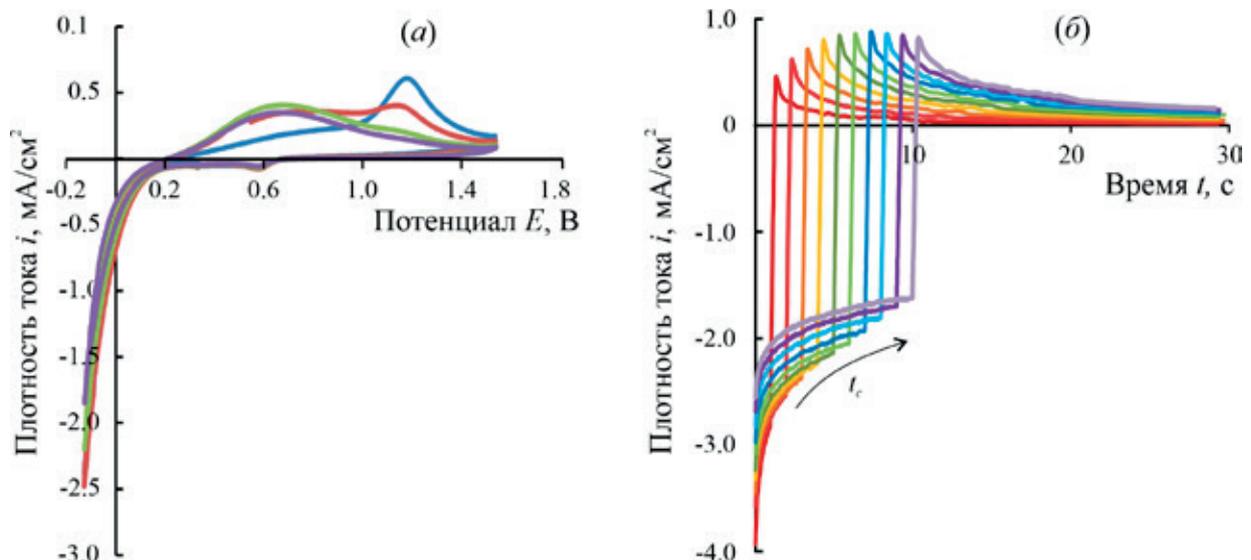


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы (б) Pd-7Y фольги в 0.1 М H₂SO₄, полученные на исследуемом образце

исходит снижение катодных хроноамперограмм. Максимумы катодных кривых, соответствующие нулевой степени заполнения поверхности, с ростом t_c снижаются в 1.5 раза, причем это относится ко всем сплавам. Скорость инжекции атомарного водорода, характеризуемая катодным током, для Pd-5Pb сплава ниже, чем для других сплавов.

Анодные хроноамперограммы, отвечающие экстракции H, с ростом времени наводороживания увеличиваются за первые несколько секунд, а далее наблюдается их выход практически на постоянное значение. Для сплава Pd-6Ru скорость инжекции имеет более высокое значение (рис. 3б). Характер спада анодных i, t -кривых для всех сплавов аналогичен. Данный факт может служить подтверждение неизменности кинетики процессов инжекции-экстракции атомарного водорода.

3.3. Расчет параметров водородопроницаемости

Выявление природы второго компонента в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода удобно рассматривать при сравнении параметров их водородопроницаемости. Расчет этих параметров проводили с использованием математической модели, описывающей инжекцию и экстракцию атомарного водорода в сплавах полубесконечной толщины ($L > 10$ мкм) [30].

По теоретическому моделированию процесса внедрения атомарного водорода для компактных электродов полный катодный спад тока на начальном этапе ($t \leq 3$ с) описывается уравнением (1):

$$i_c(t) = i_c(0) - F\bar{k} \left[c_H^s(\eta_c) - c_H^e \right] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D_H^{1/2}} = i_c(0) - \left[i_c(0) - i_c^\infty \right] \frac{2\bar{k}}{\pi^{1/2}D_H^{1/2}} t^{1/2}, \tag{1}$$

где $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодный ток хроноамперограмм соответственно; \bar{k} – эффективная константа скорости экстракции водорода; D_H – коэффициент диффузии H в металлической фазе.

При времени катодной хроноамперограммы $t > 4$ с лимитирующая стадия от фазограничного перехода переходит к твердофазной диффузии водорода в сплаве и описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} t^{-1/2}. \tag{2}$$

Исходя из (2), можно найти коэффициент водородопроницаемости K_D , включающий в себя коэффициент твердофазной диффузии H и изменение концентрационного водорода в фольге от его равновесного значения $\Delta c_H = c_H^s(\eta_c) - c_H^e$: $K_D = \Delta c_H \cdot D_H^{1/2}$. $\tag{3}$

Анализируя катодные спады тока, соответствующие времени наводороживания 10 с, получены коэффициент водородопроницаемости K_D , эффективные константы скоростей инжекции и экстракции атомарного водорода \bar{k} и \bar{k} соответственно, эффективная константа фазограничного равновесия $K = \bar{k}/\bar{k}$. А также проведена оценка концентрации атомарного водорода в сплаве Δc_H по (3) в предположении, что сплавы обогащены палладием, и коэффициент диффузии атомарного водорода в них мало отличается от чистого Pd.

Полученные значения параметров наводороживания, полученные по катодным спадам тока, представлены в табл. 2.

Водородопроницаемость K_D и, как следствие, концентрация атомарного водорода в сплаве Δc_H растет в ряду Pb→Y→Ru. Большие значения доверительных интервалов всех полученных параметров вызвано исследованием разных участков фольги одного сплава, которые могут незначительно отличаться своей структурой и шероховатостью.

Значения эффективных констант скоростей инжекции \bar{k} и экстракции \bar{k} отличаются незначительно и совпадают в пределах ошибки. Однако переход атомарного водорода через межфазную границу из раствора в сплав облегчен для сплава Pd-6Ru и затруднен для сплава Pd-7Y. В то же время переход атомарного водорода из спла-

Таблица 2. Параметры водородопроницаемости изучаемых сплавов, рассчитанные по катодным спадам тока хроноамперограмм

Сплав	i_c^0 , мА/см ²	i_c^∞ , мА/см ²	$K_D \cdot 10^8$, моль/(см ² ·с ^{1/2})	$K \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	\bar{k} , с ⁻¹	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$\Delta c_H \cdot 10^5$, моль/см ³
Pd-5Pb	1.79±0.20	0.65±0.38	1.51±0.61	1.92±0.77	8.33±1.16	4.52±1.23	2.75±1.11
Pd-7Y	2.31±0.44	1.23±0.15	1.74±0.65	2.22±0.83	7.85±3.07	3.55±0.25	3.17±1.18
Pd-6Ru	2.43±0.23	1.12±0.31	2.08±0.46	3.32±1.73	9.60±2.78	3.63±0.89	3.80±0.83

ва в надповерхностное состояние легче протекает для Pd-5Pb. Константа фазограничного обмена повторяет характер изменения коэффициента водородопроницаемости.

Исходя из предыдущих исследований [31], установлено, что параметры водородопроницаемости, полученные по катодным спадам тока, являются более информативными и исключают возможность дилатации кристаллической решетки, а также захват водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах сплава [27, 32].

Обобщая все полученные результаты, можно заключить, что лучшая водородопроницаемость характерна для сплава Pd-6Ru, о чем свидетельствуют максимальные значения диффузионных параметров K_D и Δc_H . Вероятно, это связано со сходными значениями атомных радиусов Pd и Ru и электронной структуры, способствующей растворению атомарного водорода. Кинетические параметры инжекции и экстракции мало зависят от химической природы второго компонента. Для сплава Pd-7Y снижению водородопроницаемости способствует образование интерметаллида Pd₇Y [21]. В случае сплава Pd-5Pb самые низкие значения водородопроницаемости, скорее всего, связаны с электронной структурой свинца, являющегося *p*-элементом и имеющим заполненный *5d*-подуровень. Также при сплавлении Pd и Pb возможен переход *d*-электронов с электронного подуровня палладия на *p*-подуровень свинца. Значения водородопроницаемости для исследуемых сплавов, полученные другими методами [33–35], согласуются по порядку и последовательности изменения величин. Провести корректное сравнение не представляется возможным из-за различных условий проведения эксперимента.

4. Выводы

1. Электрохимическое поведение сплавов на основе палладия с рутением, иттрием и свинцом, имеющих практически одинаковый количественный состав, имеет схожий вид. Наибольшую скорость ионизации атомарного водорода демонстрирует сплава Pd-6Ru. В то же время загрязнение поверхности продуктами отжига органических веществ, используемых при прокатке, наиболее проявляется на сплаве Pd-7Y. Возможно, здесь происходит сильная адгезия органических веществ с поверхностью сплава. Результаты катодных и анодных хроноамперограмм в целом подтверждают вольтамперометрическое поведение изученных сплавов.

2. Параметры водородопроницаемости, рассчитанные по катодным спадам тока, показывают, что водородопроницаемость (моль/(см²·с^{1/2})) сплавов изменяется в ряду Pd-6Ru (2.08·10⁻⁸) > Pd-7Y (1.74·10⁻⁸) > Pd-5Pb (1.51·10⁻⁸).

3. Эффективные константы скорости инжекции для всех сплавов совпадают в пределах ошибки измерений, а эффективные константы скорости экстракции (см/с) изменяются в ряду Pd-5Pb (4.52·10⁻⁴) > Pd-6Ru (3.63·10⁻⁴) ≈ Pd-7Y (3.55·10⁻⁴). Следовательно, скорость экстракции атомарного водорода определяется природой легирующего компонента. Механизм проникновения атомарного водорода через межфазную границу в металлическую фазу для всех сплавов одинаков.

4. Предельная растворимость рутения в сплаве Pd-6Ru способствует пассивации межзеренных границ в сплаве избыточным рутением, оставляя преимущественное движение атомарного водорода только по телу зерна. Это приводит к более высокой водородопроницаемости.

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. Chen W. H., Chen C. Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Applied Energy*. 2020;258: 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
2. Fan L., Li C., Aravind P., Cai W., Han M., Brandon N. Methane reforming in solid oxide fuel cells: challenges and strategies. *Journal of Power Sources*. 2022;538: 231573. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231573>
3. Шафиев Д. Р., Трапезников А. Н., Хохонов А. А., ... Субчева Е. Н. Методы получения водорода в промышленном масштабе. Сравнительный анализ. *Успехи в химии и химической технологии*. 2020;34(12): 53–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44712152>
4. Ockwig N. W., Nenoff T. M. Membranes for hydrogen separation. *Chemical Reviews*. 2007;107(10): 4078–4110. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>
5. Shahbaz M., Al-Ansar T., Aslam M., ... McKay G. A state of the art review on biomass processing and

conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(30): 15166–15195. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.009>

6. Lin Y. M., Liu S. L., Chuang C. H., Chu Y. T. Effect of incipient removal hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming experimental and modelling. *Catalysis Today*. 2003;82(1-4): 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00212-8)

7. Rahimpour M. R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2017;121(1): 24–49. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.021>

8. Товбин Ю. К., Вотяков Е. В. Влияние сорбированного водорода на свойства палладиевых мембран. *Журнал физической химии*. 2001;75(4): 721–726. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44545974>

9. Рошан Н. Р., Горбунов С. В., Чистов Е. М., ... Векмурза К. Мембраны из сплавов палладия для получения особочистого водорода. *Перспективные материалы*. 2020;6: 47–57. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-6-47-57>

10. Magnone E., Shin M. C., Lee J. I., Park J. H. Relationship between hydrogen permeability and the physical-chemical characteristics of metal alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. 2023;674: 121513. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121513>

11. Livshits A. I. The hydrogen transport through the metal alloy membranes with a spatial variation of the alloy composition: Potential diffusion and enhanced permeation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(18): 13111–13119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.016>

12. Burhanov G. S., Gorina N. B., Kolchugina N. B., Roshan N. R., Slovetsky D. I., Chistov E. M. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures. *Platinum Metals Review*. 2011;55(1): 3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>

13. Авдюхина В. М., Бурханов Г. С., Назмутдинов А. З., Рошан Н. Р. Индуцированные водородом и вакансиями структурные и фазовые превращения в фольгах сплава Pd-Ru. *Перспективные материалы*. 2011;11: 68–72. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17561288>

14. Погорелова Д. А., Морозова Н. Б., Введенский А. В. Влияние рутения, иттрия и свинца на водородопроницаемость сплавов на основе палладия. *Электрохимия и коррозия металлов и сплавов: Сборник трудов Всероссийской конференции с международным участием, 4-5 октября 2023, г. Воронеж: Издательский дом ВГУ; 2023. с. 47–79.*

15. Hubkowska K., Koss U., Lukaszewski M., Czerwinski A. Hydrogen electrosorption into Pd-rich Pd-Ru alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;704: 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.004>

16. Ryi S. K., Li A., Lim C. J., Grace J. R. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(15): 9335–9340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.014>

17. Gade S. K., Keeling M. K., Davidson A. P., Hatlevik O., Way J. D. Palladium–ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(15): 6484–6491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.037>

18. Liu J., Bellini S., deNooijer N. C. A., ... Caravela A. Hydrogen permeation and stability in ultra-thin Pd-Ru supported membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(12): 7455–7467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.212>

19. Hughes D. T., Harris I. R. Hydrogen diffusion membranes based on some palladium-rare earth solid solution alloys. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1979;117(117): 185–193. <https://doi.org/10.1524/zpch.1979.117.117.185>

20. Hughes D. T., Evans J., Harris I. R. The influence of order on hydrogen diffusion in the solid solution alloys Pd-5.75at.%Ce and Pd-8at.%Y. *Journal of the Less-Common Metals*. 1980;74(2): 255–262. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90160-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90160-5)

21. Wang D., Flanagan T. B., Shanahan K. Diffusion of H through Pd–Y alloy membranes. *Journal of Membrane Science*. 2016;499: 452–461. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.020>

22. Wileman R. C. J., Doyle M., Harris I. R. A Comparison of the permeability, solubility, and diffusion characteristics of H and D in a palladium–8% yttrium and palladium–25% silver solid solution alloy. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1989;164: 797–802. https://doi.org/10.1524/zpch.1989.164.part_1.0797

23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах / под ред. Н. Н. Лякишева. М.: Изд-во Машиностроение; 1996. 872 с.*

24. Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги системы Pd-Pb разного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;24(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

25. Hu Z., Li H., Zhao W., Zhou W., Hu S. Microstructure determination of PdRu immiscible alloys based on electron-pair distribution function and local elemental segregation. *Cell Reports Physical Science*. 2023;4(12): 101713. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101713>

26. Иевлев В. М., Бурханов Г. С., Максименко А. А., ... Рошан Н. Р. Структура и свойства фольги мембранного сплава Pd–Ru, полученной в процессе магнетронного распыления. *Материаловедение*. 2013;11: 15–18. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20523438>
27. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. Investigation of hydrogen adsorption-absorbtion into thin palladium films. I. Theory. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(11): A1925–A1936. <https://doi.org/10.1149/1.1797033>
28. Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. Investigation of hydrogen adsorption-absorbtion into thin palladium films. II. Cyclic voltammety. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(11): A1937–A1942. <https://doi.org/10.1149/1.1797035>
29. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатанные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>
30. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
31. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015;51(1): 72–80. <https://doi.org/10.7868/S004418561501009X>
32. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Изд-во Машиностроение; 1993. 244.
33. Didenko L. P., Sementsova L. A., Chizhov P. E., Babak V. N., Savchenko V. I. Separation performance of foils from Pd–In(6%)–Ru(0.5%), Pd–Ru(6%), and Pd–Ru(10%) alloys and influence of CO₂, CH₄, and water vapor on the H₂ flow rate through the test membranes. *Russian Chemical Bulletin*. 2017;65(8): 1997–2003. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1543-4>
34. Wang X., Feng X., Yang L., ... Lu W. Highly efficient and direct recovery of low-pressure hydrogen isotopes from tritium extraction gas by PdY alloy membrane permeator. *Fusion Engineering and Design*. 2024;202: 114348. <https://doi.org/10.1016/j.fuseng-des.2024.114348>
35. Иевлев В. М., Донцов А. И., Новиков В. И., ... Бурханов Г.С. Композитные мембраны на основе твердых растворов Pd–Cu и Pd–Pb. *Металлы*. 2018;5: 70–74. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36740359>

Информация об авторах

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

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

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

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

Погорелова Дарья Александровна, магистрант 2-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-0488-5080>
rogorelova.d@mail.ru

Дубовицкая Татьяна Викторовна, к. пед. н., с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2201-705X>
d.t.v.n.a@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024; одобрена после рецензирования 17.06.2024; принята к публикации 15.07.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.21

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

Механические свойства и каталитическая активность поверхности фольги сплава Cu-36Pd (ат. %) после очистки

Н. Б. Морозова^{1,2}, А. И. Донцов^{1,2}, Т. Н. Хмелевская¹

¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр-т, 49, Москва 119991, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы - оценить влияние механической обработки и ионного распыления на сорбцию водорода и механические свойства поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

Методами циклической вольтамперометрии, оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведена оценка эффективности механической и ионно-лучевой обработки в очистке поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

Установлено, что ионно-лучевая обработка (Ar^+) и механическая обработка воспроизводят элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формирует развитый рельеф. Изменение асимметрии шероховатости рельефа после ионно-лучевой обработки свидетельствует об образовании на поверхности фольги микротрещин, снижающих твердость и пластичность. Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки, что приводит к двукратному увеличению скорости ионизации атомарного водорода, по сравнению с образцом подвергнутым механической обработке.

Ключевые слова: твердый раствор Cu-36Pd (ат. %), тонкая фольга, очистка поверхности, вольтамперометрия, атомно-силовая микроскопия, наноиндентирование

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-19-00767 (<https://rscf.ru/project/23-19-007671/>)

Для цитирования: Морозова Н. Б., Донцов А. И., Хмелевская Т. Н. Механические свойства и каталитическая активность поверхности фольги сплава Cu-36Pd (ат. %) после очистки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

For citation: Morozova N. B., Dontsov A. I., Khmelevskaya T. N. Mechanical properties and catalytic activity of the Cu-36Pd (at.%) alloy foil surface after purification. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

✉ Донцов Алексей Игоревич, e-mail: DontAlex@mail.ru

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Хмелевская Т. Н., 2024



1. Введение

Твердые растворы системы Pd-Cu в широком интервале концентраций возможно образуют упорядочение с формированием структуры типа CsCl (β -фаза) [1]. В фундаментальном аспекте интерес к ним не ослабевает в течение ряда десятилетий в связи с ограниченностью сведений о механизме процессов упорядочения (α (ГЦК) \rightarrow β) и разупорядочения ($\beta \rightarrow \alpha$), о субструктуре β -фазы, включая и возможные проявления отклонений от эквиатомного состава, в том числе и в ее свойствах. В прикладном аспекте – в связи с особенностью свойств: многократное изменение электропроводности при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениях [2]; высокие механические характеристики фольги со структурой β -фазы [3, 4], ее преимущество в водородопроницаемости в сравнении с α -фазой, с чистым и легированным палладием (энергия активации диффузии водорода в β -фазе существенно меньше) [5]. Поэтому фольга упорядоченного твердого раствора перспективна в изготовлении эффективных мембран глубокой очистки водорода: возможность кратного повышения производительности, не происходит гидридизации, свойственной образцам из чистого и легированного палладия. Малая величина энергии активации диффузии водорода в упорядоченной структуре позволяет мембране функционировать при температуре до начала разупорядочения.

Из стадийности совокупного процесса массопереноса следует, что наряду с элементарным составом, структурой и субструктурой фольги необходимо учитывать состояние ее поверхности (элементарный состав, морфология), которое может быть обусловлено процессом изготовления (прокатка, варианты ионного распыления мишени соответствующего состава [6], гальваника [7]). Таким образом, задачу очистки поверхности мембранной фольги следует признать актуальной.

Цель работы – оценить влияние механической обработки и ионного распыления на сорбцию водорода и механические свойства поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu, полученной методом прокатки.

2. Экспериментальная часть

Процесс прокатки проводили по схеме, описанной в [8], прокатку от 2 мм проводили последовательно до толщины 100 мкм. Для прокатки был изготовлен слиток состава Cu-36Pd (ат. %), соответствующего максимальной температуре

существования β -фазы (около 550 °С), что обеспечило формирование однофазной структуры.

Исходная фольга имела двухфазную нанокристаллическую структуру (α - и β -фазы [9]). С целью упорядочения атомной структуры (β -фаза) исходную фольгу нагревали до 800 °С в вакууме с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Дифрактограмма на рис. 1 характеризует структуру фольги, термообработанной нагреванием до 800 °С и охлажденной до комнатной температуры, из которой следует, что восстанавливается β -фаза со средним размером области когерентного рассеяния более 1 мкм.

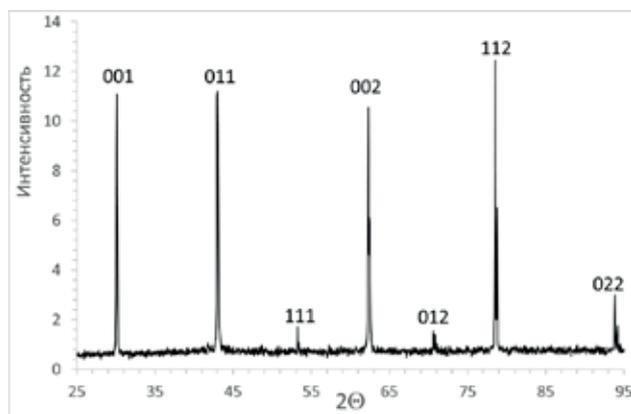


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца фольги после нагревания 800 °С и охлаждения до комнатной температуры

Контроль фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии* (РД, ARL X`TRA). Элементарный состав поверхности образцов оценивали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100), количественный анализ проведен по коэффициентам выхода [10]. Морфологию поверхности исходной фольги и после обработки её поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro EC). Были сопоставлены результаты следующих вариантов очистки: 1 – механическая обработка (МО) поверхности последовательным использованием шлифовальной бумаги (зернистость 2500), водной суспензии MgO и этанола; 2 – ионная-лучевая обработка (ИЛО) в течение 180 минут в среде Ar^+ (10^{-1} Па) с энергией порядка 50 эВ, исходный вакуум – 10^{-3} Па, для обеспечения равномерного травления подложка с фольгой вращалась со скоростью 1 рад/с.

Механические свойства поверхности фольги исследовали методом наноиндентирования

* ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ»

на приборе Nano Hardness Tester (максимальная нагрузка 20 мН, скорость нагружения и разгрузки 20 мН/мин).

Оценку эффективности обработки фольги проводили методом циклической вольтамперометрии [11,12] по степени чувствительности к циклированию потенциала, проявляющейся локальным повышением тока в области 0.1–0.5 В (при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с), соответствующего ионизации водорода [13], и комплексного параметра сорбции

(K_D , моль/см² с^{1/2}) [14]. Поскольку образцы имеют толщину более 10 мкм, атомарный водород не проходит сквозь фольгу за время проведения эксперимента. В рамках используемой модели нет возможности определить коэффициент диффузии (D) атомарного водорода.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены АСМ изображения поверхности отожженного образца (а), после ионно-лучевой обработки (б) и после механической обработки (в)

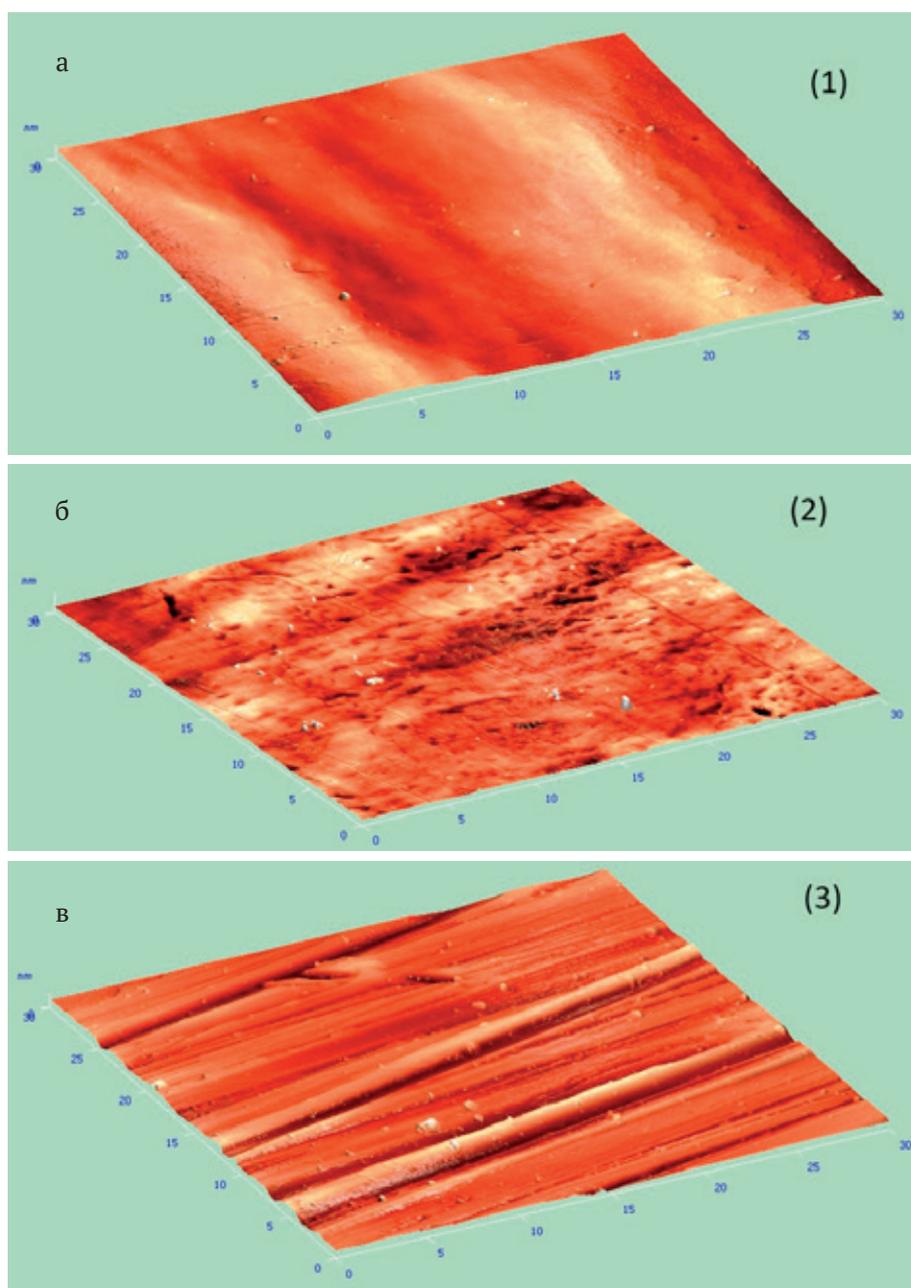


Рис. 2. АСМ изображение участков поверхности отожженной фольги (а), после ИЛО (б) и после механической обработки (в)

ской обработки. Результаты обработки изображений представлены в табл. 1. После ИЛО происходит увеличение высоты рельефа поверхности в 1.5 раза. Изменяется тип шероховатости поверхности с холмов ($S_{sk} > 0$) на впадины ($S_{sk} < 0$) [15], что может свидетельствовать о селективном травлении поверхности фольги и образовании пор и микротрещин.

Рельеф поверхности (рис. 2в) отражает следы деформации в результате процесса механической обработки поверхности абразивными материалами: в 2 раза увеличивается высота рельефа и шероховатость, тип шероховатости поверхности не изменяется.

На рис. 3 представлен профиль распределения элементов по глубине приповерхностного слоя, построенный по данным оже-электронной спектроскопии. Элементный состав неочищенной поверхности: сера – 17 ат. %, углерод – 44 ат. %, азот – 8 ат. %, кислород – 11 ат. %, палладий – 20 ат. %. Переходы, соответствующие атомам меди, не выявлены, что можно объяснить наличием на поверхности фольги артефактов прокатки и небольшим, в сравнении с выявленными элементами, коэффициентом выхода электронов меди. На глубине 300–500 нм артефакты прокатки практически полностью исчезают, и элементный состав соответствует исходному составу сплава.

Элементный состав поверхности фольги после ИЛО и механической обработки представлен на рис. 3(2) и 3(3) соответственно. На начальном этапе травления концентрация атомов составляет ~ 45 ат. %, что сопоставимо с концентрацией для неочищенной поверхности. На глубине более 50 нм концентрация примесей составляет ~ 5 ат. %. Это свидетельствует о том, что примесные элементы сорбированы в приповерхностном слое фольги из атмосферы, а не в результате процесса прокатки.

Из $P-h$ диаграмм (рис. 4) сделана оценка твердости и пластичности поверхности неочищенной фольги (1), после ИЛО (2) и МО (3): $H_v = 325 \pm 10$ МПа и $h = 54 \pm 1$ %, $H_v = 240 \pm 10$ и $h = 44 \pm 1$ %, $H_v = 268 \pm 10$ МПа, $h = 44 \pm 1$ % соответ-

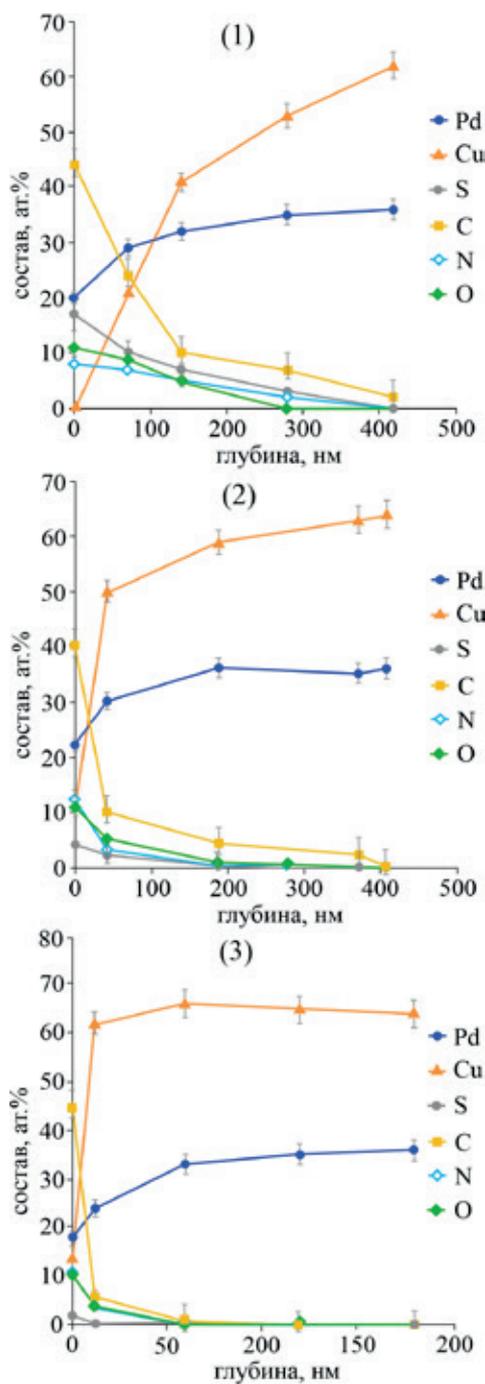


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине приповерхностного слоя (1) отожженной фольги, (2) после ИЛО и (3) после механической обработки

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности

Образец	Параметры шероховатости поверхности			
	Максимальная высота, S_y (нм)	Средняя высота, S_z (нм)	Шероховатость, S_a (нм)	Асимметрия шероховатости, S_{sk}
Без обработки	294	161	26	0.17
После обработки <1>	458	227	10	-0.67
После обработки <2>	583	290	41	0.27

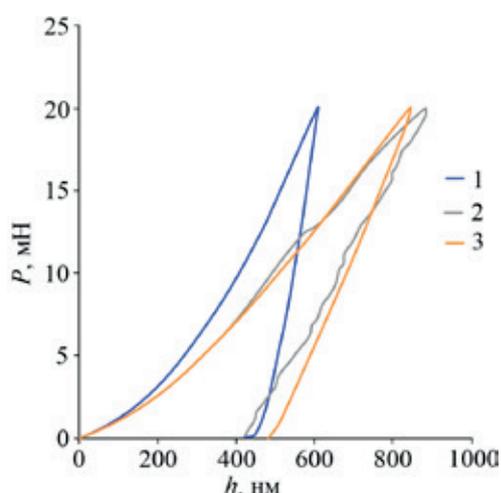


Рис. 4. Диаграмма нагрузка (P) – глубина погружения наноиндентора (h) для образцов фольги толщиной 100 мкм, после прокатки и отжига (1), после ИЛО (2), после МО (3)

ственно. Наличие перегибов на нагрузочной и разгрузочной ветвях кривой (2) свидетельствует о большой концентрации микротрещин, вызванной селективным травлением поверхности фольги ионами аргона, что подтверждается данными АСМ (см. табл. 1).

Снижение твердости и пластичности объясняется увеличением количества дефектов на поверхности очищенной фольги по сравнению с отожженной.

На рис. 5 представлены вольтамперограммы отожженного образца (1) и после механической обработки (2). Необработанная поверхность практически нечувствительна к цикли-

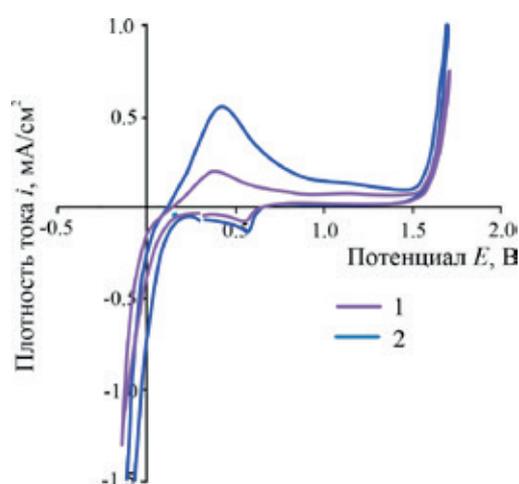


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные на отожженном образце (1) и на образце после механической обработки (2). (Представлены 4-е циклы вольтамперограмм)

рованию потенциала, о чем свидетельствует высота (около 0.2 mA/cm^2) локального максимума в области потенциала $0.3\text{--}0.5 \text{ V}$, характеризующего процесс ионизации атомарного водорода. Константа сорбции водорода (K_D) равна $2.44 \cdot 10^{-9} \text{ моль см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Влияние механической обработки поверхности выражается через увеличение пика ионизации, высота которого превышает 0.7 mA/cm^2 (рис. 2). Это означает увеличение скорости ионизации водорода в 3.5 раза по сравнению с необработанным образцом и увеличение K_D до $5.48 \cdot 10^{-9} \text{ моль см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки (рис. 6), что приводит к росту пика ионизации до 1.4 mA/cm^2 , т. е. к двукратному увеличению скорости, по сравнению с образцом, подвергнутым механической обработке (K_D до $7.14 \cdot 10^{-9} \text{ моль см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$.) Это связано не только с разблокировкой центров сорбции в процессе ИЛО, но и с увеличением площади поверхности за счет образования микротрещин.

Количественная оценка водородопроницаемости проведена с применением математической модели образцов полубесконечной толщины, описывающей инжекцию (k) и экстракцию (k) атомарного водорода.

Константа скорости экстракции увеличивается в 2 раза при использовании ионно-лучевой обработки и составляет $\sim 8.0 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, что можно объяснить значительными изменениями структуры поверхности фольги после обработки.

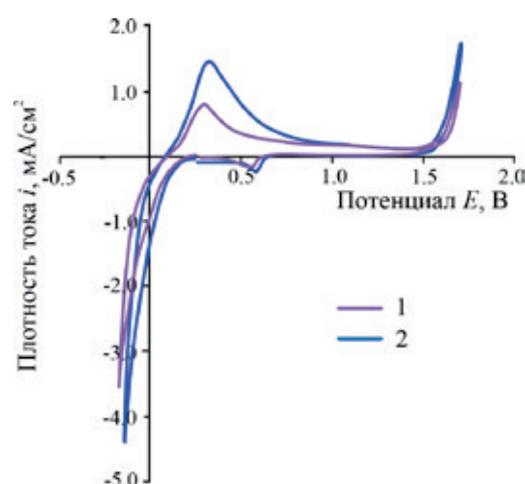


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные на образце после механической обработки (1) и после ИЛО (2). (Представлены 4-е циклы вольтамперограмм)

Таким образом, в результате ИЛО происходит полное освобождение поверхности от артефактов прокатки, развитие рельефа, образование микротрещин и, соответственно, увеличение эффективной площади поверхности.

Из исследованных 2-х вариантов очистки поверхности фольги, полученной прокаткой, оба варианта являются эффективными. Однако такая обработка приводит к образованию микротрещин на поверхности фольги, что существенно снижает ее твердость и пластичность.

4. Заключение

1. Ионно-лучевая обработка (Ar^+) и механическая обработка воспроизводят элементный состав поверхности, соответствующий исходному составу твердого раствора, и формируют развитый рельеф.

2. Изменение асимметрии шероховатости рельефа после ИЛО свидетельствует об образовании на поверхности фольги микротрещин, снижающих твердость и пластичность.

3. Ионно-лучевая обработка поверхности также способствует очистке поверхности от артефактов прокатки, что приводит к двукратному увеличению скорости ионизации атомарного водорода по сравнению с образцом, подвергнутым механической обработке.

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. Subramanian P. R., Laughlin D. E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria* 1991;12: 231–243. <https://doi.org/10.1007/bf02645723>
2. Сенченко А. А., Зеленин Л. П., Сачков И. Н., Башкатов А. Н., Котов А. П., Гельд П. В. Влияние температурного фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов Pd, Cu и Pd, Cu, In. *Физика металлов и металловедение*. 1989; 67(B1): 122–128.
3. Телегин А. Б., Сюткин Н. Н., Шашков О. Д. Структура и механические свойства упорядоченного сплава медь-палладий. *Физика металлов и металловедение*. 1981;52(B3): 627–633.

4. Голикова Н. Н., Лаптевский А. С., Сюткина В. И. Электрические и механические свойства упорядоченных сплавов на основе палладий – медь со сверхструктурой В2. *Физика металлов и металловедение*. 1996;82(3): 150–160. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14934742>

5. Алефельд Г., Фелькль М. *Водород в металлах*. М.: Изд-во Мир; 1991. Т. 1, 475 с.

6. Иевлев В. М., Донцов А. И., Новиков В. И., ... Бурханов Г. С. Композиционные мембраны на основе твердых растворов Pd-Cu и Pd-Pb. *Металлы*. 2018;5: 70–74. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36740359>

7. Alique D., Imperatore M., Sanz R., Calles J. A., Baschetti M. G. Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 19430–19438. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.128>

8. Миронова Е. Ю., Донцов А. И., Морозова Н. Б., Горбунов С. В., Иевлев В. М., Ярославцев А. Б. Эффект фотонной обработки поверхности мембранной фольги PdCu: водородопроницаемость и мембранный катализ. *Неорганические материалы*. 2021; 57(8): 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080212>

9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах: Т. 2* / под ред. Н. Н. Лякишева. М.: Изд-во Машиностроение; 1997. 1024 с.

10. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Rich G. E., Weber R. E. (eds.), *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Inc., 1976.

11. Uluc A.V., Moa J. M. C., Terryn H., Böttger A. J. Hydrogen sorption and desorption related properties of Pd-alloys determined by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;734(1): 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.021>

12. Iwaoka H., Ide T., Arita M., Horita Z. Mechanical property and hydrogen permeability of ultrafine-grained Pd-Ag alloy processed by high-pressure torsion. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(38): 24176–24182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.235>

13. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатаные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>

14. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu-Pd и

Ag-Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>

15. Kurth S., Kenan C., Daniel M., Lars W., Seume J. R. Systematic roughness variation to model the influence of skewness on wall bounded flows. *Journal of the Global Power and Propulsion Society*. 2023;7: 177–187. <https://doi.org/10.33737/jgpps/163089>

Информация об авторах

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

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

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация); с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).

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

Хмелевская Татьяна Николаевна, к. х. н., н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (Москва, Российская Федерация).
tatiana_ilinova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023; одобрена после рецензирования 28.09.2023; принята к публикации 20.11.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP

Е. В. Никитина^{1,2}, М. С. Соболев², Е. В. Пирогов², И. С. Махов³, А. М. Надточий³,
Е. И. Василькова²✉, Н. В. Крыжановская³

¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²ФГБУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени
Ж. И. Алферова Российской академии наук»
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Союза Печатников, д. 16, Санкт-Петербург 190008, Российская Федерация

Аннотация

Добавление нескольких процентов азота в GaP или GaPAs позволяют получить твердые растворы GaPNAs, согласованные по параметру кристаллической решетки с кремниевой подложкой в большом диапазоне значений ширины запрещенной зоны, что дает возможность получения оптоэлектронных кремниевых интегральных схем. Однако материалы с небольшой долей азота являются мало изученными из-за сложности в эпитаксиальном выращивании четверных твердых растворов с тремя материалами V группы. Целью работы является исследование влияния температуры подложки во время эпитаксиального роста материалов разбавленных нитридов (твердого раствора GaPN и сверхрешеток GaPNAs/GaP(N)) на их оптические свойства, а также влияние температуры роста и конструкции сверхрешетки на ширину запрещенной зоны полученного материала.

Показано, что для образцов есть оптимальная температура роста: при температурах ниже оптимальной происходит преобладание безизлучательной рекомбинации на дефектах, а при температуре большей оптимальной происходит распад твердого раствора материала слоя GaPN на составляющие с большей и меньшей долей азота. Также были выполнены исследования затухания интенсивности фотолюминесценции во времени в изучаемых структурах при комнатной температуре, что позволило оценить влияние параметров роста и конструкции структур на время жизни неравновесных носителей заряда. Лучшее время жизни для структур со сверхрешетками было получено для GaPNAs/GaPN сверхрешетки и составило ~0.2 нс.

В результате были определены оптимальные температуры роста для объемных слоев GaPN и для GaPNAs/GaP(N) сверхрешеток, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ и времени жизни носителей.

Ключевые слова: GaPN(As), сверхрешетки, фотолюминесценция

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>). Оптические измерения проводились на уникальной научной установке «Комплексный оптоэлектронный стенд» НИУ ВШЭ- Санкт-Петербург.

Для цитирования: Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Махов И. С., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В. Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

For citation: Nikitina E. V., Sobolev M. S., Pirogov E. V., Makhov I. S., Nadtochiy A. M., Vasilkova E. I., Kryzhanovskaya N. V. Photoluminescence of GaPNAs/GaP(N) superlattices and bulk GaPN layers on GaP substrates. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: elenvasilkov@gmail.com

©Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Махов И. С., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В. 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время основным материалом электроники, интегральной схемотехники и солнечной энергетики является кремний. С другой стороны, рекордсменами в солнечной энергетике являются многопереходные солнечные преобразователи на основе материалов АІІІВV, КПД которых на сегодняшний день для концентрированного солнечного излучения превышает 47 % [1]. Использование кремниевой подложки для многопереходного солнечного преобразователя на основе материалов АІІІВV в качестве верхних каскадов, затрудняет большое рассогласование постоянной решетки кремния и основных материалов АІІІВV. Среди всех бинарных АІІІВV материалов GaP имеет наименьшее рассогласование по параметру постоянной решетки с Si [1] (~ 0.37 % при комнатной температуре [2]). В обычных условиях GaP является непрямозонным материалом, что в определенной степени ограничивает его применение в оптоэлектронике, фотонике и фотовольтаике [3]. В последние десятилетия большое внимание уделяется изучению химических соединений фосфида галлия с азотом и мышьяком [4, 5], что связано с необычными свойствами этих материалов, а также с их большим потенциалом для различных применений в оптоэлектронике и фотонике. Было обнаружено [6], что при добавлении небольшого количества азота (~ 0.5 %) в GaP зонная структура материала становится прямозонной, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается. К преимуществам GaPN над GaP также можно отнести улучшенную способность к интеграции с Si, поскольку постоянная решетки этого материала с добавлением азота уменьшается и может быть приближена к постоянной решетки кремния [7], что позволяет выращивать высококачественные слои. В работе [8] было показано, что дополнительное введение мышьяка позволяет получить твердые растворы GaPNAs, которые согласуются по параметру решетки с Si в большом диапазоне значений ширины запрещенной зоны (от 1.5 до 2.0 эВ). Теоретически было показано [9], что потенциально достижимые значения КПД трехпереходных солнечных элементов на основе решеточно-согласованных гетероструктур GaPNAs (2 эВ)/GaPNAs (1.5 эВ)/Si составляет 44.5 % при AM 1.5D.

Тем не менее, несмотря на преимущества разбавленных нитридов, добавление азота в слои приводит к возникновению глубоких центров безызлучательной рекомбинации, что ве-

дет к необходимости дальнейшего совершенствования технологии и поиску новых подходов к созданию материалов на основе твердых растворов GaPNAs, решеточно-согласованных с кремнием, годных для приборного применения. Одним из возможных решений – использование сверхрешетки вместо объемного материала. В [10] показано, что использование короткопериодной сверхрешетки GaAsSb/GaAsN приводит к улучшению кристаллических и оптических качеств материала по сравнению с GaAsSbN твердым раствором.

В данной работе мы исследуем влияние температуры подложки во время эпитаксиального роста структур с объемным слоем GaPN на интенсивность спектров фотолюминесценции (ФЛ), а также исследуем структуры со сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaPN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота на подложках GaP. Также были выполнены исследования затухания интенсивности фотолюминесценции во времени в изучаемых структурах при комнатной температуре, что позволило оценить влияние параметров роста и конструкции структур на время жизни неравновесных носителей заряда.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые эпитаксиальные структуры были изготовлены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота на подложках GaP(100).

Для исследования влияния температуры подложки во время эпитаксиального роста на оптические свойства материала GaPN были изготовлены образцы N1, N2 и N3. В этих образцах на подложке GaP(100) выращивался буферный слой GaP толщиной 100 нм, затем выращивался слой GaPN толщиной 200 нм с мольной долей азота около 0.01 при температуре подложки 490, 470 и 505 °C соответственно, после чего структура завершалась слоем GaP толщиной 20 нм.

Также были изготовлены образцы, содержащие 12 периодов сверхрешетки, состоящей из слоев GaPNAs/GaP в матрице GaP (образцы N4 и N5) и GaPNAs/GaPN в матрице GaPN (образцы N6 и N7) с толщинами 7 нм/7 нм с мольной долей азота около 0.01. Мольная доля мышьяка в сверхрешетке образцов N4 и N5 составляет 0.1 и 0.17 соответственно, температура роста 510 °C. Мольная доля мышьяка в сверхрешетке образцов N6 и N7 составляет 0.2, а температура роста сверхрешетки составляет 520 и 490 °C соответ-

ственно (параметры исследуемых образцов показаны в табл. 1).

Данные структуры исследовались методом фотolumинесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне от 500 до 800 нм при комнатной температуре. Для оптической накачки структур использовался He-Cd лазер (длина волны 325 нм, непрерывный режим работы). При исследовании эволюции спектров ФЛ образцов от мощности оптической накачки последняя варьировалась в диапазоне 0.05–3 мВт с помощью нейтрального градиентного фильтра, установленного на пути лазерного луча. Лазерный луч фокусировался с помощью линзы под нормальным углом падения, сигнал ФЛ собирался с помощью этой же линзы. Для детектирования сигнала ФЛ, пропущенного через монохроматор AndorSolis (решетка содержала 1200 штрихов/мм, угол блеска 500 нм), использовалась кремниевая ПЗС-матрица (Andor).

Исследование ФЛ с временным разрешением проводилось методом ап-конверсии на установке дифференциального измерения кинетики флуоресценции в видимом диапазоне FOG-100-DX-IR. Для стробирования и накачки образцов использовались лазерные импульсы длительностью 120 фс с частотой 80 МГц с длиной волны 780 нм, генерируемые перестраиваемым титан-сапфировым лазером CoherentMira 900D с максимальной средней мощностью 1.5 Вт. Стробирование оптического сигнала ФЛ происходило за счет его ап-конверсии с лазерным импульсом (т. е. сложения энергий фотонов) на нелинейном кристалле ВВО (β -BaV₂O₄ или бората β -бария), что позволило получить временное разрешение ~0.2 пс. Для возбуждения ФЛ образцов энергия импульсов титан-сапфирового лазера удваивалась с использованием нелинейного кристалла ВВО. Детектирование оптического сигнала ап-конверсии производилось в непрерывном режиме методом синхронного детектирования с использованием монохроматора и фотоэлектронного умножителя.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены спектры ФЛ при комнатной температуре гетероструктур с GaPN слоем (N 1, N 2 и N 3). Композиционный состав тройных и четверных твердых растворов определялся методом рентгеноструктурного анализа. Кривые качания около симметричного рефлекса (004) фосфида галлия для образцов N 1, N 2 и N 3 показали, что состав GaPN слоя для образцов одинаков и соответствует мольной доли азота около 0.01. Интенсивность ФЛ резко возрастает при увеличении температуры эпитаксиального роста слоя GaPN и отличается более, чем в 10 раз от образца с температурой роста 470 °С к образцу N3 с температурой роста 505 °С. Дальнейшее увеличение температуры подложки при эпитаксиальном росте объемного слоя GaPN приводит к распаду твердого раствора материала слоя GaPN на составляющие с большей и меньшей долей азота и резкому уменьшению интенсивности ФЛ.

На рис. 1б представлены зависимости интенсивности ФЛ структур с объемным слоем GaPN от плотности мощности оптической накачки для трех образцов. Для образца N3 эта зависимость хорошо описывается зависимостью $IPL = \eta I \alpha$, где IPL – интегральная интенсивность ФЛ, I – плотность мощности возбуждающего лазера, η – коэффициент. В образце N 3 показатель α практически равен единице во всем исследованном диапазоне мощностей накачки, что говорит о том, что основным механизмом рекомбинации является излучательная рекомбинация. Зависимость для образцов N 1 и N 2 имеет два выраженных участка. В области малых мощностей накачки зависимость имеет показатель близкий к 2, что связано с существенным вкладом безызлучательных переходов. Повышение мощности накачки приводит к линейному ходу зависимости, что связано с насыщением безызлучательной рекомбинации в слоях GaPN.

Мольной доли азота 0.01 в твердом растворе GaPN недостаточно для получения решеточ-

Таблица 1. Параметры роста образцов и полученные характеристики

Материал светоизлучающей области	Слой GaPN			Сверхрешетка GaPNAs/GaP		Сверхрешетка GaPNAs/GaPN	
	N 1	N 2	N 3	N 4	N 5	N 6	N 7
Образец							
Мольная доля As	–	–	–	0.1	0.17	0.2	0.2
Температура эпитаксиального роста, °С	490	470	505	510	510	520	490
α	1.8–1	1.8–1	1	1.15	1.1	1.2	1.6
$\tau_{1/e}$, пс	81	65	99	69	65	200	82

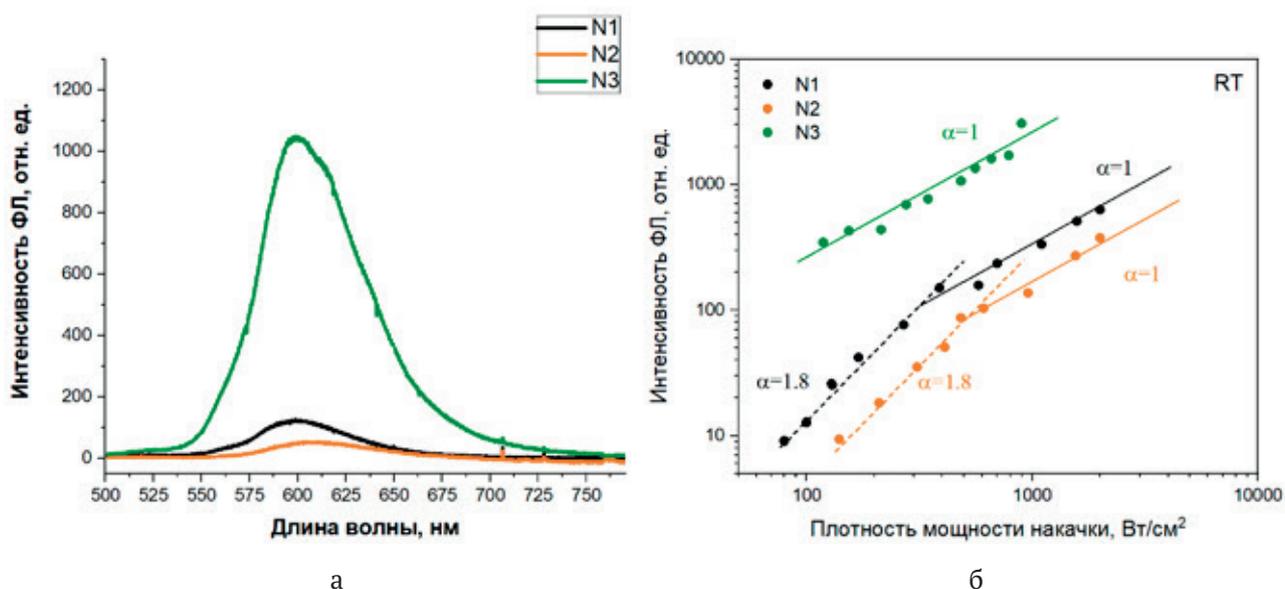


Рис. 1. Спектры ФЛ структур с объемным слоем GaPN на подложке GaP, полученные при комнатной температуре при плотности мощности оптической накачки 800 Вт/см^2 (а); зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности мощности оптической накачки (б)

но-согласованного с кремнием материала. Увеличение мольной доли азота в слое GaPN приводит к резкому уменьшению интенсивности ФЛ [11], что свидетельствует о возрастающей плотности центров безызлучательной рекомбинации и невозможности использовать данный материал в качестве активной части фотоэлектрических преобразователей.

Одним из возможных решений данной проблемы является использование наноразмерных

сверхрешеток. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образцов с сверхрешетками GaPNAs/GaP (образцы N 4 и N 5) и GaPNAs/GaPN (образцы N 6 и N 7) при комнатной температуре. Спектры ФЛ образцов со сверхрешетками показали сдвиг волны ФЛ в длинноволновую область по сравнению с образцами с объемным слоем GaPN и увеличение пиковой интенсивности ФЛ. Как уже упоминалось выше, образцы N 4 и N 5 с GaPNAs/GaP сверхрешетками были выращены при одина-

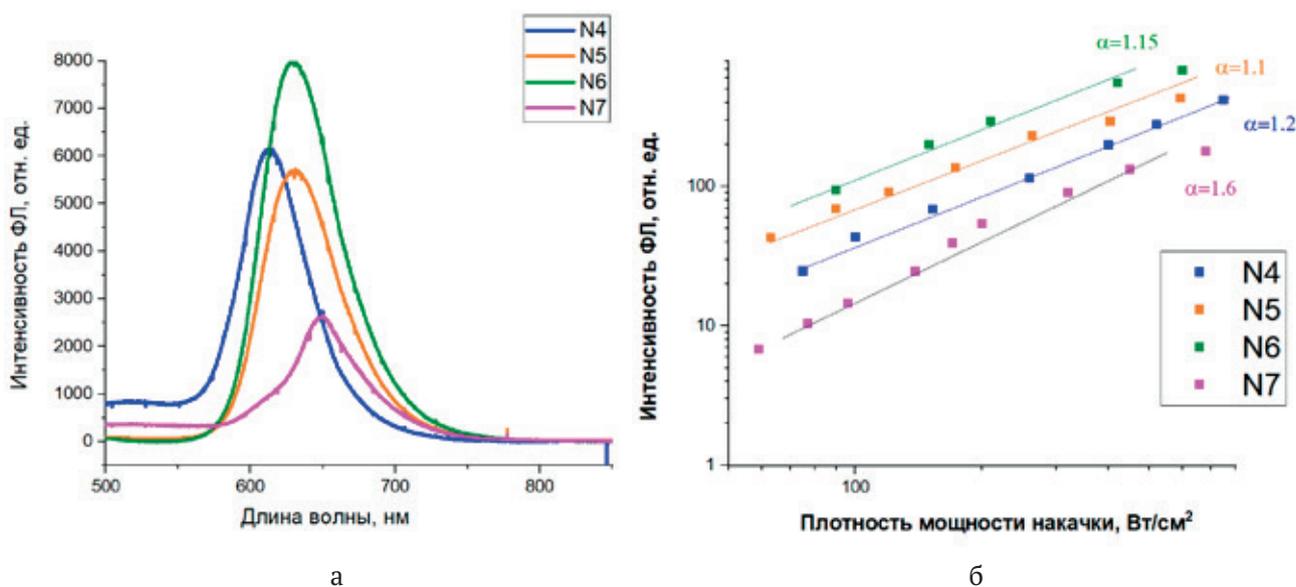


Рис. 2. Спектры ФЛ структур со сверхрешетками GaPNAs/GaP (образцы N4 и N5) и GaPNAs/GaPN (образцы N6 и N7) на подложке GaP при комнатной температуре при плотности мощности оптической накачки 600 Вт/см^2 (а); зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности мощности оптической накачки при комнатной температуре (б)

ковых условиях роста с мольной долей мышьяка 0.1 и 0.17 соответственно. При увеличении мольной доли мышьяка в сверхрешетке интенсивность ФЛ остается практически неизменной, а длина волны максимума интенсивности полосы ФЛ смещается с 615 до 630 нм. Дальнейший сдвиг волны ФЛ в длинноволновую область возможен при использовании сверхрешеток GaPNAs/GaP. Образцы N 6 и N 7 со сверхрешетками GaPNAs/GaP выращивались при одинаковых потоках мышьяка и азота (мольная доля мышьяка 0.2, мольная доля азота 0.01), но имели разную температуру роста активной области – 520 и 490 °C соответственно. Длина волны, соответствующая пику полосы ФЛ образца N 6, совпадает с длиной волны для образца N 5 и составляет 630 нм, что свидетельствует о переиспарении мышьяка с поверхности при повышенной температуре во время эпитаксиального роста. Уменьшение температуры роста приводит к значительному увеличению длины волны пика интенсивности ФЛ до 650 нм, что свидетельствует о большем встраивании мышьяка и азота в эпитаксиальные слои, при этом интенсивность ФЛ уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с аналогичной сверхрешеткой, выращенной при 520 °C.

На рис. 2б представлены зависимости интенсивности ФЛ структур с сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP при комнатной температуре от плотности мощности оптической накачки. Сравнение наклонов зависимостей позволяет оценить вклад безызлучательной рекомбинации и дефектность структур. Видно, что для образцов N 4, N 5 и N6 зависимость хорошо описывается соотношением $IPL = \eta I \alpha$ с показателем α практически равным единице (1.1–1.2), что указывает на то, что основным механизмом рекомбинации является излучательная рекомбинация. В образце N 7 с GaPNAs/GaP сверхрешеткой преобладает рекомбинация на дефектах ($\alpha = 1.6$).

В [9] было показано, что на эффективность работы многопереходных GaPNAs/Si солнечных элементов также сильно влияет такой важный параметр материала, как время жизни неосновных носителей заряда. Поэтому нами были выполнены исследования кинетики фотолюминесценции структур с объемным слоем GaPN и сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP при комнатной температуре. На рис. 3 представлены зависимости спада интенсивности ФЛ от времени для длины волны света, соответствующей пику интенсивности ФЛ.

Так, структуры демонстрируют временную эволюцию интенсивности ФЛ, несколько отклоняющуюся от моноэкспоненциального спада. Характерные времена спада интенсивности ФЛ мы оценивали по уровню $1/e$. За исключением образца N 6, структуры показали близкое время спада ФЛ порядка 100 пс. Образец N 3 показал самое большое время жизни для исследуемых образцов с слоем GaPN–0.1 нс. Лучшее время жизни для структур со сверхрешетками было получено для GaPNAs/GaP сверхрешетки для образца N6 и составило ~0.2 нс.

В табл. 1 представлены основные параметры исследуемых образцов и основные полученные характеристики.

4. Выводы

В настоящей работе были проведены исследования влияния на оптические свойства материала GaPN температуры эпитаксиального роста. Было показано, что увеличение температуры вплоть до 505 °C для объемных слоев GaPN и 520°C для GaPNAs/GaP(N) сверхрешеток приводит к значительному снижению безызлучательной рекомбинации на дефектах, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ и времени жизни носителей. Использование GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP сверхрешеток позволяет изменять длину волны излучения до 650 нм.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

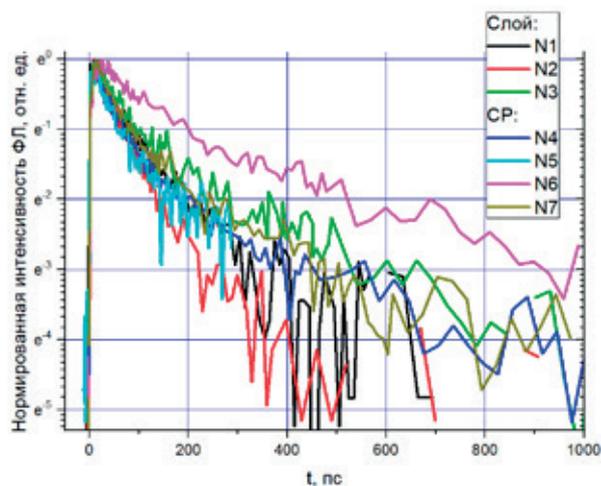


Рис. 3. Зависимости спада нормированной интенсивности ФЛ от времени, полученные при комнатной температуре

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. Green M. A., Dunlop E. D., Siefert G., ... Hao X. Solar cell efficiency tables (Version 61) *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2023;31: 3–16. <https://doi.org/10.1002/pip.3646>

2. Ang Zhou. *Analyse structurales de pseudo-substrats Gap/Si et d'hétérostructures CIGS/GaP/Si pour des applications photovoltaïques*. Matériaux. INSA de Rennes, 2019. Français. Available at: <https://theses.hal.science/tel-02924619/document>

3. Greil J., Assali S., Isono Y., ... Haverkort J. E. M. Optical properties of strained wurtzite gallium phosphide nanowires. *Nano Letters*. 2016;16(6): 3703–3709. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01038>

4. Kunert B., Volz K., Koch J., Stolz W. Direct-band-gap Ga(NAsP)-material system pseudomorphically grown on GaP substrate. *Applied Physics Letters*. 2006;88: 182108. <https://doi.org/10.1063/1.2200758>

5. Ilahi S., Almosni S., Chouchane F., ... Cornet C. Optical absorption and thermal conductivity of GaAsPN absorbers grown on GaP in view of their use in multijunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015;141: 291. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.003>

6. Shan W., Walukiewicz W., Yu K. M., ... Tu C. W. Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys. *Applied Physics Letters*. 2000;76: 3251. <https://doi.org/10.1063/1.126597>

7. Furukawa Y., Yonezu H., Morisaki Y., Moon S.-Y., Ishiji S., Wakahara A. Monolithic implementation of elemental devices for optoelectronic integrated circuit in lattice-matched Si/III–V–N alloy layers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006;45(9L): L920. <https://doi.org/10.1143/jjap.45.L920>

8. Geisz J. F., Friedman D. J. III–N–V semiconductors for solar photovoltaic applications. *Semiconductor Science and Technology*. 2002;17(8): 769–777. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/8/305>

9. Кудряшов Д. А., Гудовских А. С., Никитина Е. В., Егоров А. Ю. Разработка конструкции многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктур GaPNs/Si методом компьютерного моделирования. *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(3): 396–401. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310756>

10. Gonzalo A., Utrilla A. D., Reyes D. F., ... Ulloa J. M. Strain-balanced type-II superlattices for efficient multi-junction solar cells. *Scientific Reports*. 2017;7: 4012. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04321-4>

11. Henini M. *Dilute nitride semiconductors*. Elsevier; 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044502-1.X5000-8>

Информация об авторах

Екатерина Викторовна Никитина, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6800-9218>
mail.nikitina@mail.ru

Максим Сергеевич Соболев, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>
sobolevsms@gmail.com

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>
zgzavr@gmail.com

Махов Иван Сергеевич, к. ф.-м. н., н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4527-1958>
imahov@hse.ru

Алексей Михайлович Надточий, к. ф.-м. н., в. н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0982-907X>
anadtochiy@hse.ru

Елена Игоревна Василькова, аспирант, инженер, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>
elenvasilkov@gmail.com

Крыжановская Наталья Владимировна, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>
nkryzhanovskaya@hse.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023; одобрена после рецензирования 30.11.2023; принята к публикации 08.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 615.453.4.014.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12225>**Моделирование процесса высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном методом молекулярной динамики**Ю. А. Полковникова[✉], М. Белал, А. И. Сливкин*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

В настоящее время перспективным направлением в фармацевтической технологии при разработке состава лекарственного средства является применение компьютерного моделирования. Молекулярная динамика значительно расширила возможности химии и некоторых других областей, обеспечив пространственное и временное разрешение, недоступное в экспериментах. Использование метода моделирования молекулярной динамики является весьма актуальным при разработке твердых дисперсий лекарственных средств. Целью данного исследования является проведение моделирования молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном-10000 в среду растворения.

Моделирование высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном-10000 проведено методом молекулярной динамики (программа Gromacs 2023, силовое поле Amber 99). Были рассчитаны энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП и с водой; доля молекул дезлоратадина, потерявших связь с ПВП. Молекула дезлоратадина считалась высвободившейся в воду при условии отсутствия её связывания с полимером и наличия связывания с водой.

Установлено, что наибольшая степень высвобождения дезлоратадина из ПВП в водную среду происходит при соотношении 1:1 (24.56±2.08 %), а наименьшая – при соотношениях 1:2 и 1:5 (8.27±1.79 и 8.65±0.98 % соответственно). При соотношении 1:1 средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с ПВП в пересчёте на одну молекулу дезлоратадина была наибольшей (–36.13±0.62 кДж/моль) при низкой энергии взаимодействия дезлоратадина с водой (–52.03±0.82 кДж/моль), что свидетельствует о наибольшем вовлечении дезлоратадина в процесс сольватации и десорбции при данном соотношении. Средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с полимером была наименьшей при соотношении 1:5 (–52.03±0.82 кДж/моль), а с водой (–44.45±1.60 кДж/моль), данный факт свидетельствует о низкой интенсивности процесса десорбции и сольватации при данном соотношении.

Ключевые слова: высвобождение, дезлоратадин, поливинилпирролидон, молекулярная динамика

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

Для цитирования: Полковникова Ю. А., Белал М., Сливкин А. И. Моделирование процесса высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном методом молекулярной динамики. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;22(3): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12225>

For citation: Polkovnikova Yu. A., Belal M., Slivkin A. I. A molecular dynamics simulation of the release of desloratadine from alloys containing polyvinylpyrrolidone. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12225>

✉ Полковникова Юлия Александровна, e-mail: juli-polk@mail.ru

© Полковникова Ю. А., Белал М., Сливкин А. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время большой процент лекарственных средств, представленных на фармацевтическом рынке (~ 40 %), и лекарственных средств, находящихся в стадии разработки (~ 90 %), плохо растворимы в воде [1, 2]. К малорастворимым в воде субстанциям относится дезлоратадин, который имеет доказанную безопасную и эффективную неседативную антигистаминную активность, находит применение при аллергическом рините, аллергической астме и крапивнице [3, 4]. В нескольких исследованиях были предприняты попытки улучшить растворимость дезлоратадина путем комплексного включения дезлоратадина с β -циклодекстрином в растворе [5].

Растворимость и скорость растворения плохо растворимых в воде лекарственных средств возможно повысить с применением твердых дисперсий [6, 7]. Твердые дисперсии с аморфными носителями обычно обладают более высокой растворимостью и скоростью растворения из-за высокой энергии аморфной фазы лекарственного средства [8–10]. К классу аморфных полимерных носителей, широко используемых в технологии твердых дисперсий, относятся поливинилпирролидон (ПВП), поливинилпирролидон-винилацетат и гидроксипропилметилцеллюлоза [11–13]. Проведенный анализ литературы не выявил информации о применении ПВП в качестве полимеров-носителей для получения твердых дисперсий с дезлоратадином с целью повышения его растворимости в воде при разработке мягких лекарственных форм.

Перспективным направлением в фармацевтической технологии является получение и исследование твердых дисперсий с ПВП, в том числе и методом молекулярной динамики. В настоящее время молекулярная динамика значительно расширила возможности химии и некоторых других областей, обеспечив пространственное и временное разрешение, недоступное в экспериментах [14]. Молекулярное моделирование позволяет рассчитать физические свойства систем лекарственное вещество/вспомогательное вещество без дорогостоящих экспериментов. Применение молекулярного моделирования, имеющее важное значение для оптимизации составов и прогнозирования профилей высвобождения лекарств, может дать представление о взаимодействии между лекарствами и вспомогательными веществами, включая комплексобразование. Понимание данных взаимодей-

ствий позволяет исследователям разрабатывать оптимальные составы наполнителей для повышения стабильности и биодоступности лекарственных средств [15–17].

Цель исследования: проведение моделирования молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплавов с поливинилпирролидоном-10000 (соотношение дезлоратадина: ПЭГ-6000 1:1, 1:2, 1:5 по массе) в среду растворения.

2. Экспериментальная часть

Моделирование высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПВП-10000 проведено методом молекулярной динамики (программа Gromacs 2023 [16, 18], силовое поле Amber 99 [19]). Молекулы дезлоратадина, пространственные структуры мономеров построены в программе Nupur-Chem [20]. Сборка полимерных цепей, параметризация силового поля для молекул компонентов моделируемых систем проведена с использованием программы ParmEd [21].

В состав моделируемой системы были включены молекулы ПВП (рис. 1) длиной 90 мономеров с молярной массой 10.005 кДа (ПВП), молекулы дезлоратадина в форме катиона и ионы Cl^- (рис. 2).

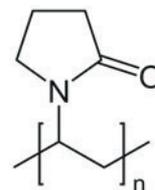


Рис. 1. Структура молекулы ПВП

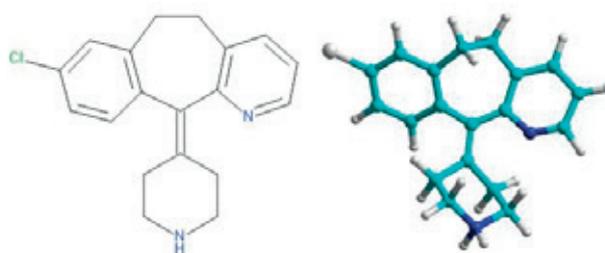


Рис. 2. Химическая структура и пространственное строение молекулы дезлоратадина

В качестве основы для изучения высвобождения дезлоратадина были построены модели сплавов дезлоратадина с ПВП. Подготовка моделей сплавов производилась путем моделирования молекулярной динамики смесей дезлоратадина с ПВП с использованием периодических граничных условий по всем осям координат [16, 22–25]. Предварительно проводилась оптимиза-

ция геометрии систем градиентным методом. Далее для смесей дезлоратадина с ПВП производилось моделирование молекулярной динамики с использованием термостатирования (термостат Берендсена) и баростатирования (баростат Берендсена, 1 атм.) [13, 23] с шагом 2 фс в течение 25 нс.

Были рассчитаны энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП и с водой; доля молекул дезлоратадина, потерявших связь с ПВП. Молекула дезлоратадина считалась высвободившейся в воду при условии отсутствия её связывания с полимером и наличия связывания с водой.

3. Результаты и обсуждение

Молекулярные составы моделируемых систем приведены в табл. 1.

Сплав дезлоратадина с ПЭГ-6000 приготовлен в соотношениях 1:1, 1:2, 1:5 по массе, так как данные соотношения являются наиболее используемыми в технологии твердых дисперсий [11, 12].

В процессе моделирования наблюдалась частичная диффузия дезлоратадина и ПВП в воду

(табл. 2). При соотношении дезлоратадина и ПВП 1:1 часть молекул дезлоратадина теряет связь с полимером и объединяется в кластеры, а часть молекул ПВП переходит в среду растворения.

На графике (рис. 3) видно, что энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с полимером и с растворителем стабилизируются после 20-й нс моделирования.

На рис. 4 приведён график зависимости доли молекул дезлоратадина, не связанных с полимером, от времени. В течение первых 5 нс моделирования происходит высвобождение более 30 % молекул дезлоратадина в водную среду.

При моделировании высвобождения дезлоратадина из ПВП в воду при соотношении дезлоратадина с носителем 1:2 так же наблюдается образование кластеров и частичный переход молекул полимера в растворитель (таблица 3). В процессе моделирования молекулярной динамики часть молекул дезлоратадина высвобождается в водную среду, а другая часть сохраняет связь с ПВП и взаимодействует с водой, которая проникает в сплав.

Средняя энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП приближается к

Таблица 1. Количества молекул компонентов моделируемых систем

Вещество	Дезлоратадин-ПВП 1:1	Дезлоратадин-ПВП 1:2	Дезлоратадин-ПВП 1:5
Дезлоратадин-катион	321	160	64
Ион Cl ⁻	321	160	64
ПВП	10	10	10
Вода	20264	20064	20960

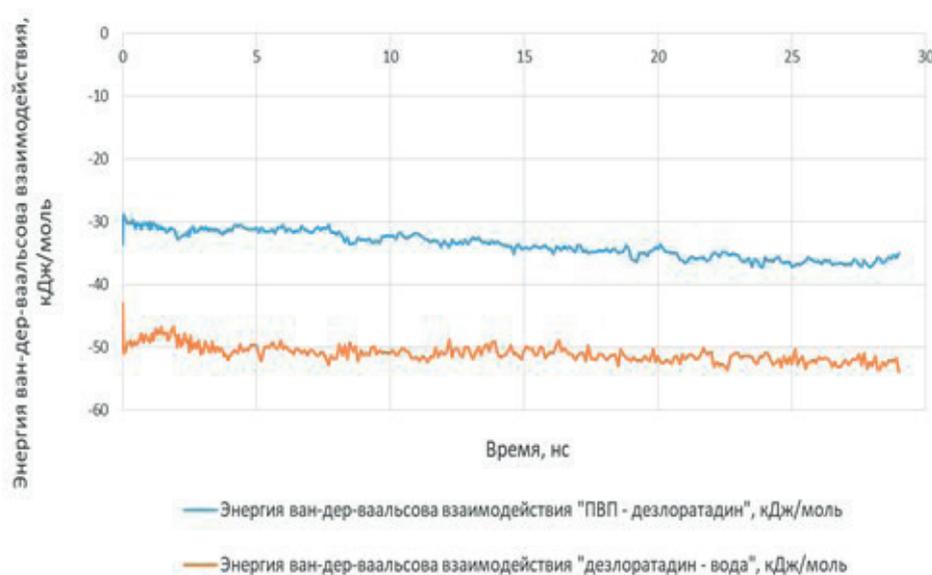


Рис. 3. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП и с водой (дезлоратадин: ПВП 1:1)

Таблица 2. Моделирование молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплава с ПВП 1:1 по массе в воду

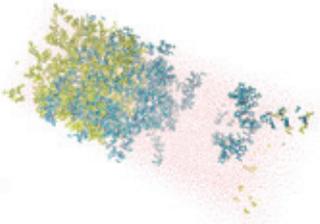
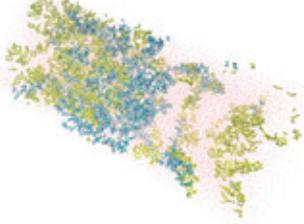
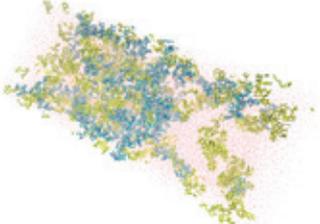
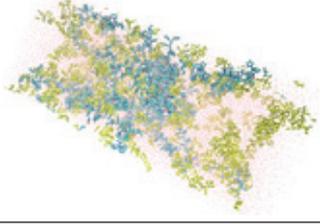
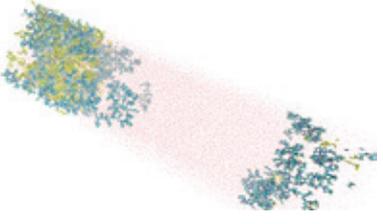
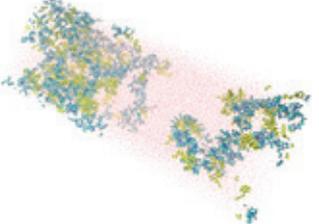
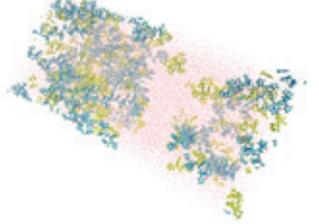
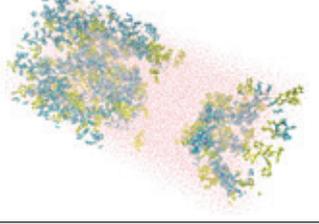
Время, нс	Структура
0	
9	
19	
29	

Таблица 3. Моделирование молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплава с ПВП 1:2 по массе в воду

Время, нс	Структура
0	
9	
19	
29	

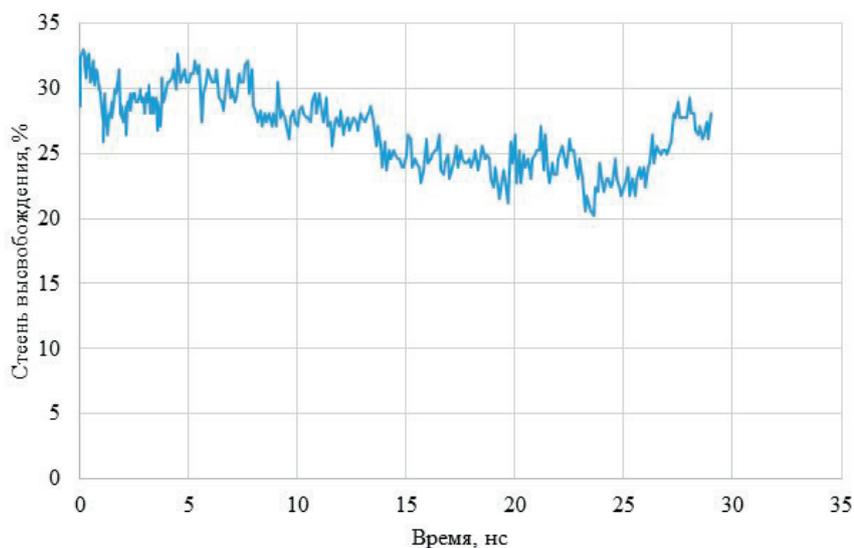


Рис. 4. Степень высвобождения дезлоратадина (дезлоратадин: ПВП 1:1)

средней энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с водой (рис. 5).

На рис. 6 представлена информация о количестве молекул дезлоратадина, не связанных с ПВП в воде, при соотношении дезлоратадина и ПВП 1:2 по массе. Установлено, что в течение первых 25 нс моделирования происходит высвобождение более 12 % молекул дезлоратадина в водную среду.

При моделировании высвобождения дезлоратадина из ПВП в воду при соотношении дезлоратадина с носителем 1:5 в водную среду из полимера высвобождается небольшое количество отдельных молекул дезлоратадина (табл. 4).

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП при соотношении 1:5 стабилизируется на 20-й нс моделирования (рис. 7).

На рис. 8 приведён график зависимости доли молекул дезлоратадина, не связанных с полимером, от времени. В течение первых 25 нс моделирования происходит высвобождение более 10 % молекул дезлоратадина в водную среду.

Средние значения параметров высвобождения дезлоратадина из исследуемых комплексов с ПВП представлены в табл. 5. Согласно результатам моделирования молекулярной динамики установлено, что наибольшая степень высвобождения дезлоратадина из ПВП в водную среду была достигнута при соотношении 1:1 (24.56 ± 2.08 %), а наименьшая – при соотношениях 1:2 и 1:5 (8.27 ± 1.79 % и 8.65 ± 0.98 % соответственно). Средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с полимером была наименьшей при соотношении 1:5 (-52.03 ± 0.82 кДж/моль), а с

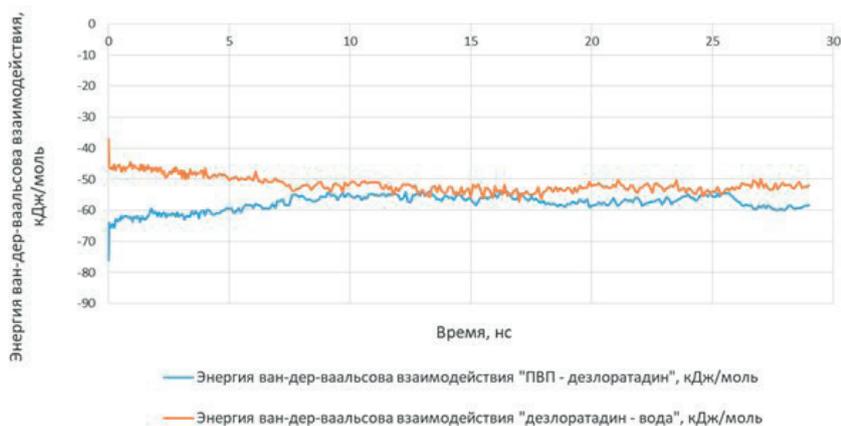


Рис. 5. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП и с водой (дезлоратадин: ПВП 1:2)

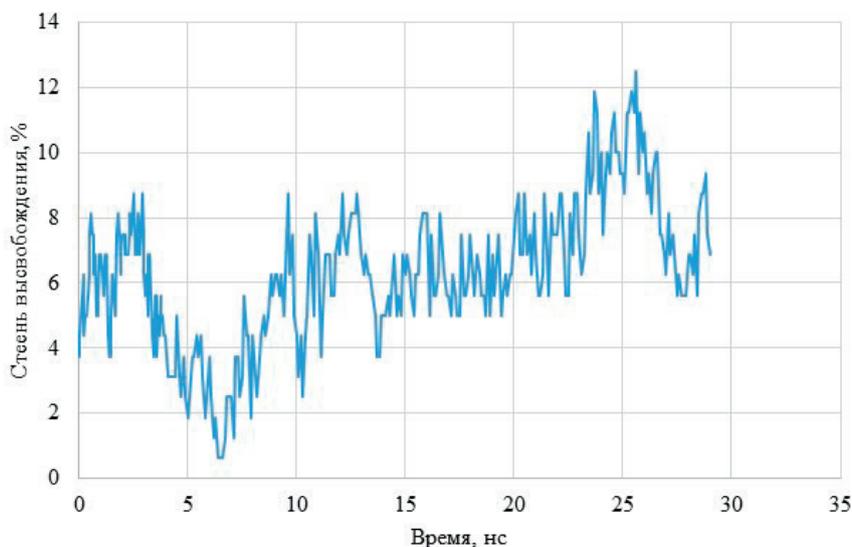
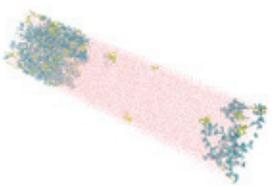
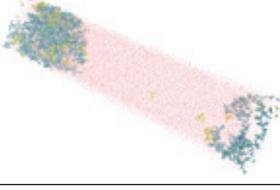
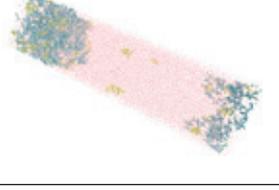


Рис. 6. Степень высвобождения дезлоратадина (дезлоратадин: ПВП 1:2)

Таблица 4. Моделирование молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплава с ПВП 1:5 по массе в воду

Время, нс	Структура	Время, нс	Структура
0		19	
9		29	

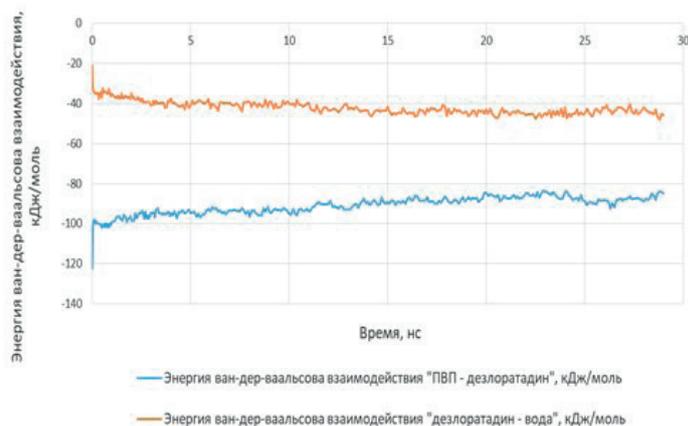


Рис. 7. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с ПВП и с водой (дезлоратадин: ПВП 1:5)

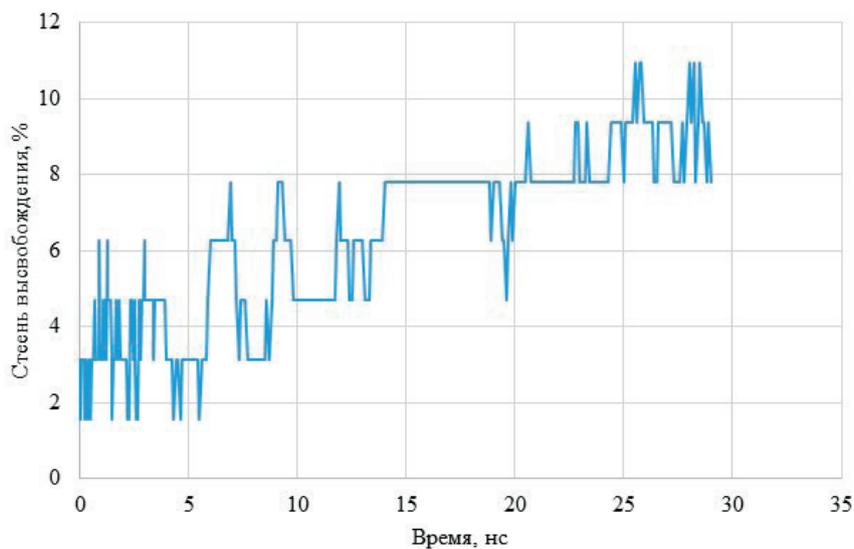


Рис. 8. Степень высвобождения дезлоратадина (дезлоратадин: ПВП 1:5)

Таблица 5. Средние значения параметров высвобождения дезлоратадина из исследуемых комплексов с ПВП

Система	Средняя энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с полимером, кДж/моль	Средняя энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с растворителем, кДж/моль	Средняя степень высвобождения, %
Дезлоратадин-ПВП 1:1	-36.13±0.62	-52.03±0.82	24.56±2.08
Дезлоратадин-ПВП 1:2	-57.26±1.59	-52.63±1.14	8.27±1.79
Дезлоратадин-ПВП 1:5	-87.07±1.86	-44.45±1.60	8.65±0.98

водой (-44.45±1.60 кДж/моль), что свидетельствует о низкой интенсивности процесса десорбции и сольватации при данном соотношении.

4. Выводы

Проведенные исследования высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПВП методом молекулярной динамики показали, что наибольшая степень высвобождения дезлоратадина из ПВП в водную среду была достигнута при соотношении 1:1, а наименьшая - при соотношениях 1:2 и 1:5. При соотношении 1:1 средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с ПВП в пересчёте на одну молекулу дезлоратадина была наибольшей (-36.13±0.62 кДж/моль) при низкой энергии взаимодействия дезлоратадина с водой (-52.03±0.82 кДж/моль), что свидетельствует о наибольшем вовлечении дезлоратадина в процесс сольватации и десорбции при данном соотношении.

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

Список литературы

1. Babu N. J., Nangia A. Solubility advantage of amorphous drugs and pharmaceutical cocrystals. *Crystal Growth & Design*. 2011;11: 2662–2679. <https://doi.org/10.1021/cg200492w>
2. Benet L. Z., Broccatelli F., Oprea T. I. BDDCS applied to over 900 drugs. *The AAPS Journal*. 2011;13: 519–547. <https://doi.org/10.1208/s12248-011-9290-9>
3. Popović G., Ćakar M., Agbaba D. Acid-base equilibria and solubility of loratadine and desloratadine in water and micellar media. *Journal of Pharmaceutical*

and Biomedical Analysis. 2009;49: 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.09.043>

4. DuBuske L. M. Review of desloratadine for the treatment of allergic rhinitis, chronic idiopathic urticaria and allergic inflammatory disorders. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. 2005;6: 2511–2523. <https://doi.org/10.1517/14656566.6.14.2511>

5. Ali S. M., Upadhyay S. K., Maheshwari A. NMR spectroscopic study of the inclusion complex of desloratadine with β -cyclodextrin in solution. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2007;59: 351–355. <https://doi.org/10.1007/s10847-007-9335-y>

6. Ku M. S. Use of the biopharmaceutical classification system in early drug development. *The AAPS Journal*. 2008;10: 208–212. <https://doi.org/10.1208/s12248-008-9020-0>

7. Jatwani S., Rana A. C., Singh G., Aggarwal G. An overview on solubility enhancement techniques for poorly soluble drugs and solid dispersion as an eminent strategic approach. *ChemInform*. 2013;44(13). <https://doi.org/10.1002/chin.201313244>

8. Di L., Fish P. V., Mano T. Bridging solubility between drug discovery and development. *Drug Discovery Today*. 2012;17: 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2011.11.007>

9. Полковникова Ю. А. Высвобождение винпoцетина из твердых дисперсий с поливинилпирролидоном. *Биофармацевтический журнал*. 2021;13(4): 29–32. <https://doi.org/10.30906/2073-8099-2021-13-4-3-6>

10. Nair A. R., Lakshman Y. D., Anand V. S. K., Sree K. S. N., Bhat K., Dengale S. J. Overview of extensively employed polymeric carriers in solid dispersion technology. *AAPS PharmSciTech*. 2020;21(8): 309. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01849-z>

11. Краснюк (мл.) И. И., Беязцкая А. В., Краснюк И. И., ... Одинцова Е. Б. Перспективы применения твердых дисперсий с поливинилпирролидоном в медицине и фармации. *Фармация*. 2016;6: 7-11. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26603689>

12. Беязцкая А. В., Краснюк (мл.) И. И., Елагина А. О., ... Канниева Д. Р. Изучение растворимости

фуразолидона из твердых дисперсий с поливинилпирролидоном. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2020;61(1): 52–56. Режим доступа: <https://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/201/52.pdf>

13. Полковникова Ю. А. Моделирование процесса высвобождения винпоцетина из сплава с β -циклодекстрином. *Биофармацевтический журнал*. 2022;14(6): 16–20. <https://doi.org/10.30906/2073-8099-2022-14-6-16-20>

14. Eastman P., Swails J., Chodera J. D., Pande V. S. OpenMM 7: Rapid development of high performance algorithms for molecular dynamics. *PLOS Computational Biology*. 2017;13: 1–17. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005659>

15. Walden D. M., Bunday Y., Jagarapu A., Antontsev V., Chakravarty K., Varshney J. Molecular simulation and statistical learning methods toward predicting drug-polymer amorphous solid dispersion miscibility, stability, and formulation design. *Molecules*. 2021;26(1): 182. <https://doi.org/10.3390/molecules26010182>

16. Полковникова Ю. А., Глушко А. А., Сливкин А. И. Моделирование молекулярной динамики процесса высвобождения аминафенилмасляной кислоты из альгината натрия. *Вестник Смоленской государственной медицинской академии*. 2023;22(3): 152–157. <https://doi.org/10.37903/vsgma.2023.3.20>

17. Chan T., Ouyang D. Investigating the molecular dissolution process of binary solid dispersions by molecular dynamics simulations. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018;13(3): 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.07.011>

18. Abraham M. J., Murtola T., Schulz R., ... Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*. 2015;1–2: 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>

19. Sorin E. J., Pande V. S. Exploring the helix-coil transition via all-atom equilibrium ensemble simulations. *Biophysical Journal*. 2005;88(4): 2472–2493. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.051938>

20. Teppen J. B. HyperChem, release 2: molecular modeling for the personal computer. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. 1992;32: 757–759. <https://doi.org/10.1021/ci00010a025>

21. Shirts M. R., Klein C., Swails J. M., ... Zhong E. D. Lessons learned from comparing molecular dynamics engines on the SAMPL5 dataset. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*. 2017;31: 147–161. <https://doi.org/10.1007/s10822-016-9977-1>

22. Bekker H. E., Dijkstra J., Renardus M. K. R., Berendsen H. J. C. An efficient, box shape independent non-bonded force and virial algorithm for molecular dynamics. *Molecular Simulation*. 1995;14: 137–152. <https://doi.org/10.1080/08927029508022012>

23. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., Di Nola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*. 1984;81(8): 3684–3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>

24. Braga C., Travis K. P. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;123(13): 134101. <https://doi.org/10.1063/1.2013227>

25. Parrinello M., Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*. 1981;52: 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>

26. Полковникова Ю. А., Сливкин А. И., Глушко А. А. Моделирование молекулярной динамики процесса высвобождения аминафенилмасляной кислоты из желатина. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2023;2: 110–116. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54070189>

Информация об авторах

Полковникова Юлия Александровна, д. фарм. н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0123-9526>
juli-polk@mail.ru

Белал Мохамед, ординатор фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-7830-8942>
m.blal1996@gmail.com

Сливкин Алексей Иванович, д. фарм., профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6934-0837>
slivkin@pharm.vsu.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024; одобрена после рецензирования 06.06.2024; принята к публикации 17.06.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

Получение и свойства конверсионных фосфатсодержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния

А. В. Поспелов¹✉, А. А. Касач², А. Р. Цыганов¹, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет, кафедра физической, коллоидной и аналитической химии,
ул. Свердлова, 13а, Минск 220006, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники,
ул. Свердлова, 13а, Минск 220006, Республика Беларусь

Аннотация

Целью статьи был синтез и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств в модельном растворе Хэнка фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния WE43, ZRE1 и QE22.

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа изучена морфология, микроструктура, элементный и фазовый составы легированных редкоземельными элементами магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43, а также конверсионных покрытий, формируемых на их поверхности в процессе фосфатирования. С помощью линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучены кинетические особенности коррозии исследуемых образцов магниевых сплавов в растворе Хэнка (pH = 7.4), имитирующем внутреннюю среду организма, до и после фосфатирования.

Установлено, что фосфатирование магниевых сплавов, легированных редкоземельными элементами, приводит к образованию на их поверхности малорастворимых плотных мелкозернистых покрытий с ярко выраженной кристаллической структурой толщиной от 16 до 21 мкм. Полученные конверсионные покрытия характеризуются следующим элементным составом: Са ≈ 40 мас. %; Р ≈ 15 мас. %; О ≈ 35 мас. %. Показано, что кристаллическая структура фосфатсодержащего покрытия представлена фазой брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В результате проведения электрохимических исследований коррозионного поведения магниевых сплавов в модельном растворе Хэнка (pH = 7.4) было установлено, что плотность тока коррозии уменьшается в ряду QE22, ZRE1, WE43 и составляет $i_{\text{корр}}$, А/см²: $5.2 \cdot 10^{-5}$; $2.5 \cdot 10^{-5}$; $2.0 \cdot 10^{-5}$. Полученные конверсионные покрытия на основе брусита способствуют снижению скорости коррозии магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно.

Ключевые слова: магний, редкоземельные элементы, конверсионное покрытие, брусит, коррозия

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» 2021–2023 гг., подпрограмма «Гальванотехника», задание 4.08: «Получение имплантационных материалов на основе сплавов титана и биоразлагаемых сплавов магния с улучшенными антикоррозионными и биоцидными свойствами» № гос. регистрации 20212333.

Благодарности: исследования методами сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центра физико-химических методов исследований Белорусского государственного технологического университета.

✉ Поспелов Андрей Владимирович, e-mail: andrei29088@mail.ru

© Поспелов А. В., Касач А. А., Цыганов А. Р., Курило И. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Поспелов А. В., Касач А. А., Цыганов А. Р., Курило И. И. Получение и свойства конверсионных фосфатсодержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;25(3): 504–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

For citation: Paspelau A. V., Kasach A. A., Tsyganov A. R., Kurilo I. I. Preparation and properties of conversion phosphate-containing coatings on magnesium alloys doped with rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 504–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

1. Введение

В последнее время в медицинском материаловедении все больше внимания уделяется био-разлагаемым сплавам магния [1, 2]. Конструкционные материалы на основе магния и его сплавов отличаются низкой плотностью, сравнимой с плотностью человеческой кости, а также хорошей переносимостью организмом [3]. Магний является активным металлом, поэтому его коррозия в водных средах сопровождается интенсивным выделением водорода. Быстрая и неоднородная коррозия магния в средах живого организма ограничивает его использование в качестве материала для изготовления ортопедических имплантатов. Для повышения механических свойств и коррозионной прочности магний легируют различными металлами (Zn, Al, Mn, Nd, Ce, Y, Ca и др.) [4, 5]. Однако превышение предельных количеств легирующих добавок, особенно Al, Zn и редкоземельных элементов (РЗЭ), может способствовать снижению коррозионной устойчивости и биосовместимости сплавов, а также повышению токсичности образующихся продуктов коррозии [6–8].

Для повышения коррозионной устойчивости и биосовместимости используют различные физические (лазерная обработка, магнетронное напыление, интенсивная пластическая деформация) [12–14], химические (конверсионные покрытия) [15–20] и электрохимические (анодно-плазменное анодирование, электрофоретическое осаждение) [21–25] способы обработки поверхности сплавов магния, а также наносят покрытия на основе биополимеров [9–11]. Среди перечисленных способов химическое нанесение конверсионных покрытий (КП) является наиболее простым, доступным, позволяет обрабатывать изделия сложной геометрической конфигурации. Методом химической обработки могут быть получены КП на основе фторидов магния [16, 17, 26], фосфатов цинка [27, 28], стронция [18], магния [28, 29], кальция [15, 28, 30–32].

Способ получения на сплавах магния КП на основе фторидов является экологически опасным, так как для этих целей используют 20–40%-ный раствор HF, пары которой оказывают

сильное раздражающе действие на органы дыхания, глаза и кожу человека. Наиболее экологически и экономически обоснованным являются способы получения КП на основе фосфатов биоактивных металлов (Ca, Mg, Zn). Материалы на основе двухводного гидрофосфата кальция, соответствующего кристаллической структуре брусита, не токсичны, обладают высокой биосовместимостью, проявляют остеокондуктивные свойства, а также интегрируются в костный матрикс при ремоделировании здоровой кости, что существенно облегчает остеоинтеграцию имплантата [33, 34]. Защитные свойства КП на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зависят от их микроструктуры и пористости. Наиболее плотные КП с высокими антикоррозионными свойствами формируются при pH раствора фосфатирования ≈ 2.8 – 3.5 и температурах синтеза 37 – 70 °C [15, 35–38]. Получение и защитные свойства данного вида КП детально изучены для чистого магния [15, 38] и сплавов на основе системы Mg-Al-Zn (серия AZ) [28, 30–32, 35–37]. Использование данного типа покрытий позволяет снизить скорость коррозии легированных алюминием и цинком сплавов магния в модельных биологических средах до 62 раз [28]. Однако известно, что алюминий вреден для нейронов [39] и остеобластов [40], а также связан с деменцией и болезнью Альцгеймера [39]. Магниево-сплавовые, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), представляют значительный интерес для научных и практических исследований в области создания биоразлагаемых материалов. Данная группа сплавов характеризуется высокими прочностными характеристиками и хорошей биосовместимостью. Модификация поверхности данной группы сплавов КП на основе брусита позволяет увеличить их коррозионную устойчивость в биологических средах организма, а также снизить цитотоксичность поверхности имплантата.

Целью данной работы был синтез и изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств в модельном растворе Хэнка фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния WE43, ZRE1 и QE22.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы магниевых сплавов марок QE22, ZRE1 и WE43, номинальные составы которых представлены в табл. 1.

Образцы сплавов нарезали на заготовки размером 30×20×5 мм³, которые затем механически шлифовали наждачной бумагой P1000 и P2000 в среде 96%-ного этанола.

Для получения фосфатсодержащих конверсионных покрытий использовали раствор следующего состава, моль/дм³: Ca(NO₃)₂ – 0.2; H₃PO₄ – 0.3. Значение водородного показателя раствора доводили до 3.0 ± 0.1 добавлением 3 М раствора NaOH. Время нанесения покрытий составляло 60 мин при температуре 70±2 °С.

Морфологию и микроструктуру поверхности полученных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDX JED-2201 (Jeol Ltd.). Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали рентгеновский дифрактометр D8 Advance (Bruker AXS). Материал катода – Cu (Kα-1.5406 Å). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне 2θ от 5 до 80° при шаге сканирования 0.05 °/с. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения Match по положению и относительной интенсивности полученных пиков с использованием эталонной базы дифракционных данных COD (Crystallography Open Database).

Коррозионное поведение образцов сплавов магния изучали в растворе Хэнка, следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.10; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35; pH – 7.4.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab

PGSTAT 302N, модернизированным модулем импедансной спектроскопии FRA 32N, в трех-электродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребрянный, а противоэлектродом – платиновый электрод. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +200 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Спектры импеданса снимали при значении стационарного потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10⁻² Гц. Время стабилизации стационарного потенциала составляло 30 мин. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения «ZView». Все электрохимические исследования проводились не менее трех раз.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов магниевых сплавов до (рис. 1а–в) и после (рис. 1д–е) нанесения КП. В структуре магниевых сплавов QE22 (рис. 1а), ZRE1 (рис. 1б) и WE43 (рис. 1в) присутствуют участки, характерные для интерметаллических частиц (ИМЧ). В табл. 2 представлены результаты точечного EDX анализа поверхности исходных образцов. Согласно полученным данным, сплав QE22 состоит из магниевой матрицы и ИМЧ, обогащенных неодимом (27.3 мас. %), серебром (8.5 мас. %) и незначительным количеством циркония (0.4 мас. %). ИМЧ сплава ZRE1 преимущественно содержат цинк (19.1 мас. %) и церий (9.9 мас. %). В магниевой матрице сплава WE43 содержится до 5.6 мас. % неодима, нали-

Таблица 1. Элементный состав используемых сплавов магния

Содержание в сплаве, мас. %							
Сплав ZRE1							
Zn	P3Э	Zr	Si	Cu	Mn	Ni	Mg
2.7	3.18	0.53	0.01	0.01	0.2	0.001	баланс
Сплав QE22							
Ag	Nd	Zr	Cu	Ni	Mg		
2.0–3.0	1.7–2.5	0.4–1.0	0.1	0.01	баланс		
Сплав WE43							
Y	Nd	P3Э	Zr	Mg			
3.7	3.2	0.96	0.51	баланс			

чие которого может быть обусловлено термической обработкой сплава в процессе его изготовления. По сравнению с другими сплавами WE43 характеризуется наличием ИМЧ меньшего размера, длина и ширина которых варьируется от 10 до 70 мкм. ИМЧ этого сплава состоят из неодима ≈ 20 мас. %; иттрия ≈ 4.5 мас. %; празеодима ≈ 1 мас. %; церия ≈ 0.5 мас. % (табл. 2).

Химическая обработка образцов магниевых сплавов приводит к формированию на их поверхности зернистых и шероховатых покрытий (рис. 1г–е). Как видно из представленных данных, наиболее неоднородной структурой обладает КП на сплаве QE22 (рис. 1г), что, вероятно, обусловлено наличием в его составе серебра, отличающегося относительно низкой реакционной способностью.

Полученные КП преимущественно состоит из кальция, фосфора и кислорода, что указывает на формирование фосфатсодержащих пленок. В табл. 3 представлены результаты EDX анализа поверхности образцов после нанесения КП.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения и элементные карты поперечных шлифов, исследуемых образцов сплавов после фосфатирования. Как видно из представленных данных, толщина слоя КП на поверхности исследуемых сплавов варьируется от 16 до 21 мкм и полностью состоит из кальция и фосфора.

Покрытие, сформированное на поверхности сплава QE22, характеризуется наибольшей неоднородностью, а также наличием микротрещин (рис. 2а). Образование на поверхности сплава QE22 неоднородного покрытия с боль-

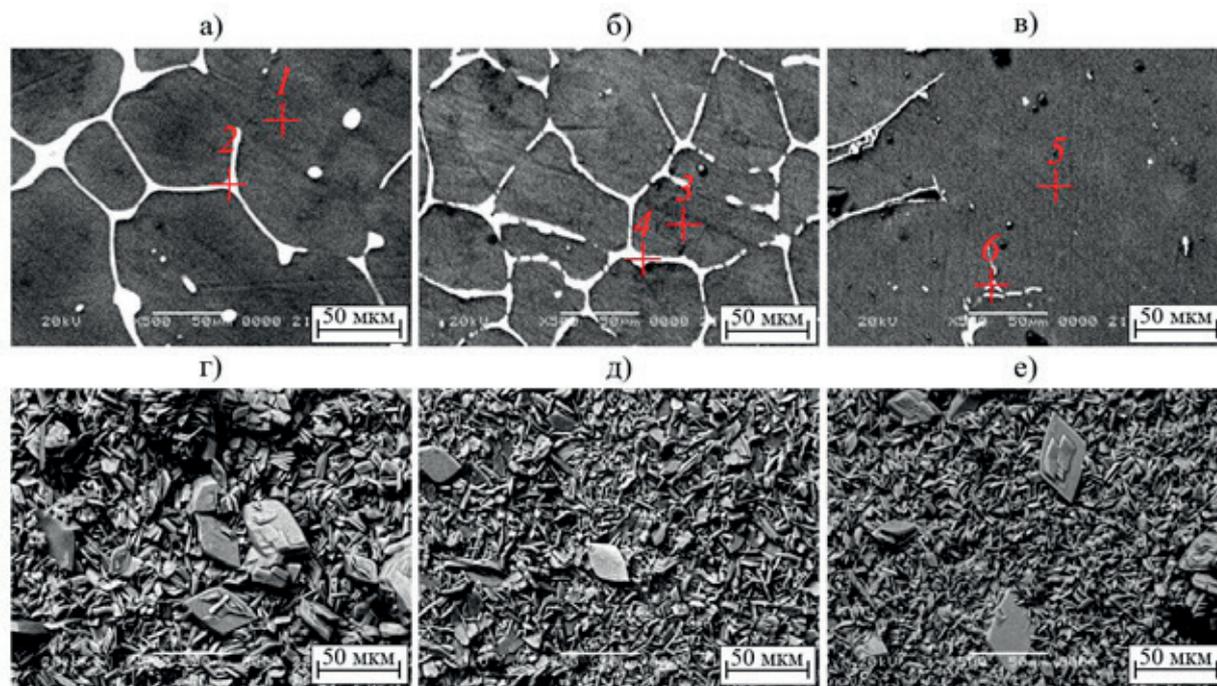


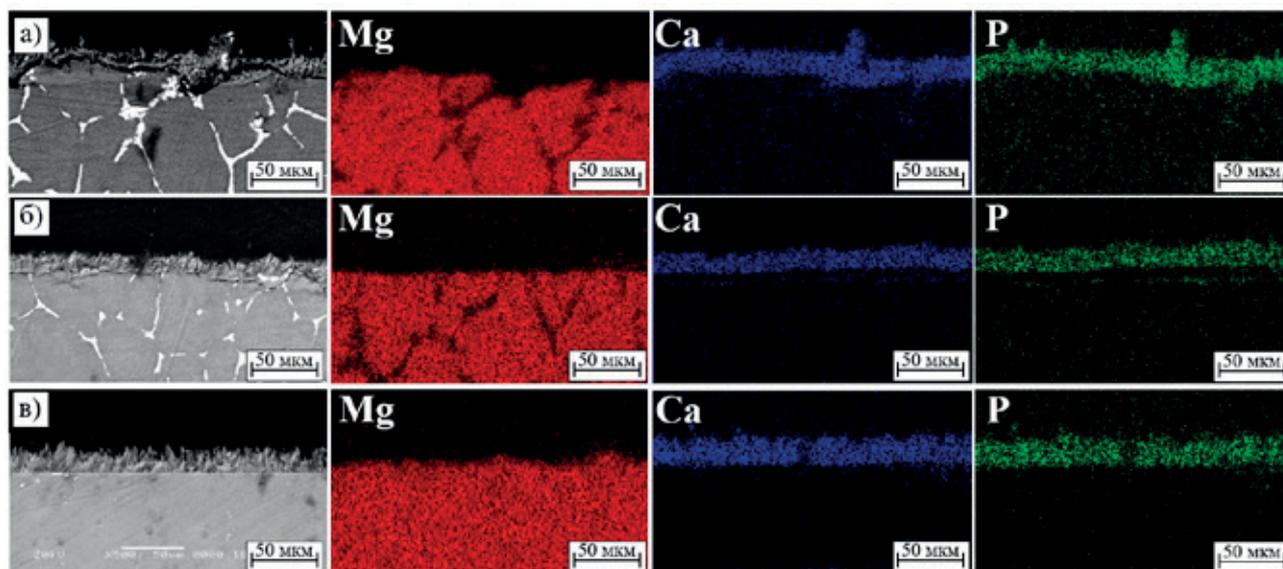
Рис. 1. СЭМ изображение поверхности образцов сплавов магния до (а–в) и после (г–д) фосфатирования. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

Таблица 2. Данные результатов точечного элементного анализа исходных образцов сплавов магния (анализируемые области указаны на рис. 1)

Номер точки	Содержание, мас. %								
	Mg	Zr	Ag	Nd	Zn	Pr	Ce	La	Y
1	100.0	–	–	–	–	–	–	–	–
2	63.8	0.4	8.5	27.3	–	–	–	–	–
3	100.0	–	–	–	–	–	–	–	–
4	63.1	1.3	–	1.8	19.1	0.8	9.9	4.1	–
5	94.4	–	–	5.6	–	–	–	–	–
6	71.4	–	–	21.1	–	1.3	0.6	–	4.6

Таблица 3. Элементный состав образцов сплавов магния после фосфатирования

Сплав	Содержание, мас. %								
	O	P	Ca	Y	Zn	Zr	La	Ce	Nd
QE22	35.3	15.5	45.1	–	–	4.1	–	–	–
ZRE1	38.3	15.1	40.8	–	1.3	2.4	0.9	1.2	–
WE43	36.4	13.8	40.9	1.5	–	4.0	1.4	0.9	1.1


Рис. 2. СЭМ изображение и элементные карты поперечных шлифов сплавов магния после фосфатирования. Сплав: а – QE22; б – ZRE1; в – WE43

шим количеством дефектов в виде микротрещин, вероятно, обусловлено наличием в его структуре ИМЧ с высоким содержанием серебра, достигающим 8.5 мас. % (табл. 2). Повышенную дефектность формируемого покрытия можно объяснить тем, что по сравнению с магнием серебро характеризуется существенно большим значением стандартного электродного потенциала и химически устойчиво в кислых средах в отсутствие окислителей (в том числе в растворах H_3PO_4). Поэтому в процессе формирования конверсионных покрытий (КП) участки с высоким содержанием серебра выступают в роли катодов, на поверхности которых протекает восстановление деполяризатора (водорода), а на участках, граничащих с серебросодержащими ИМЧ, происходят процессы ионизации магния.

Увеличение скорости локального растворения магниевой матрицы вокруг катодных частиц (фаза $Mg_{12}Nd_2Ag$), и, как следствие, интенсификация процесса выделения водорода на ИМЧ, приводят к образованию неплотных фосфатсодержащих покрытий со значительным количеством структурных дефектов (рис. 2а). Сформиро-

ванные КП ограничивают контакт коррозионной среды с металлической подложкой, снижая скорость коррозии магниевых сплавов QE22. Однако наличие дефектов в КП в области катодных ИМЧ приводит к развитию подпленочной коррозии и водородному отслоению покрытия.

Методом РФА установлен фазовый состав исследуемых образцов (рис. 3). Известно, что РЗЭ обладают низкой растворимостью в магнии, поэтому при их кристаллизации образуются отдельные фазы, способствующие повышению прочностных характеристик сплава [41, 42]. Согласно полученным данным (рис. 3а, б), в структуре сплавов QE22 и ZRE1 образуются ИМЧ состава $Mg_{12}Nd_2Ag$ и $(Mg, Zn)_{12}PЗЭ$ соответственно, что согласуется с литературными данными [41, 42]. На дифрактограммах сплава WE43 интенсивные рефлексы, характерные для ИМЧ $Mg_{12}Nd$ и $Mg_{12}Nd_2Y$, выявить не удалось. При этом дифракционные пики фазы α -Mg для сплава WE43 (рис. 3в) смещены в сторону меньших углов 2θ по сравнению с дифракционными пиками α -Mg для сплавов QE22 и ZRE1. Данный сдвиг свидетельствует об увеличении межплос-

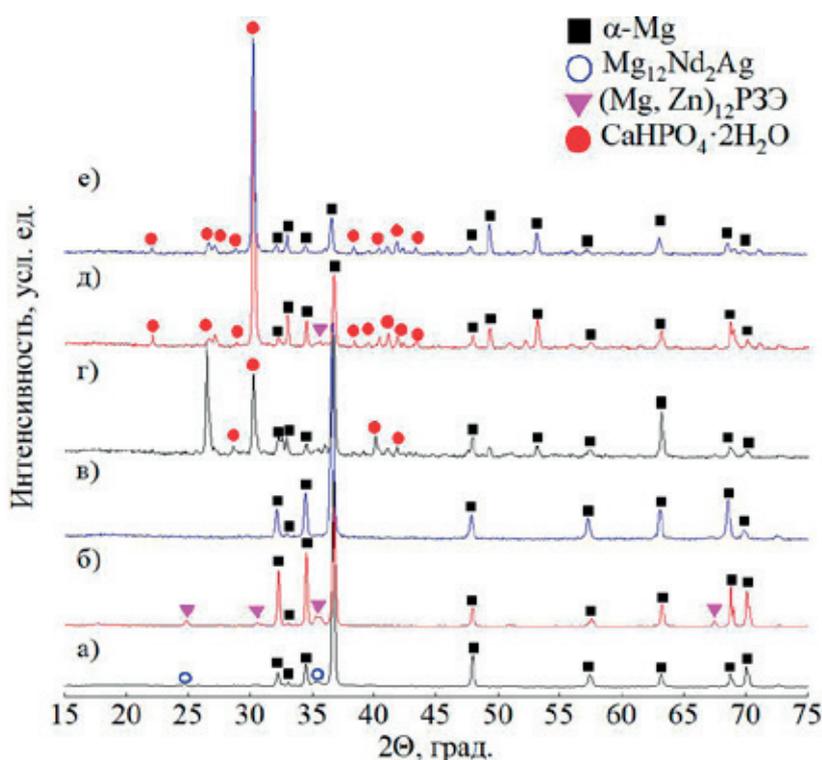
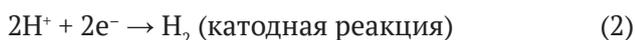
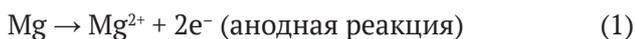


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сплавов магния до (а–в) и после (г–е) фосфатирования. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

скостного расстояния за счет включения атомов Nd в кристаллическую решетку магния и образования твердого раствора замещения, что подтверждается данными EDX анализа.

На дифрактограммах образцов всех исследуемых сплавов после нанесения КП присутствуют рефлексы, соответствующие фазе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3г–е).

Образование дигидрата гидроортофосфата кальция в процессе получения КП можно объяснить следующим образом. При погружении образцов сплавов магния в раствор фосфатирования, который имеет слабокислый pH, наблюдается интенсивное растворение магния, сопровождающееся выделением водорода и, как следствие, локальным повышением pH на границе раздела фаз электрод | электролит:



Локальное подщелачивание электролита, находящегося в контакте с поверхностью магниевых сплавов, способствует формированию на их поверхности слоя, преимущественно состоящего из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по следующей реакции:



На рис. 4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые образцов магниевых сплавов в растворе Хэнка, а в табл. 4 – электрохимические параметры коррозии исследуемых сплавов, рассчитанные по данным электрохимической поляризации. На анодной поляризационной кривой (ПК) сплава QE22 в диапазоне потенциалов от –1.3 до –1.2 В можно выделить линейную область, которая соответствует процессу активного растворения сплава. На анодных ветвях ПК сплавов ZRE1 и WE43 соответственно в области потенциалов –1.35–(–1.30) В и –1.4–(–1.35) В можно выделить активно-пассивную область, наличие которой может указывать на формирование плотного слоя продуктов коррозии. Резкое изменение значений углового коэффициента b_a анодной ПК, наблюдаемое при дальнейшем смещении потенциала в область положительных значений, обусловлено пробоем сформированного оксидно-гидроксидного слоя и началом активного растворения сплава. Независимо от состава магниевых сплавов катодные ветви ПК имеют практически одинаковый наклон, а значения катодного коэффициента $|b_k|$ варьируются в диапазоне от 0.25 до 0.27 В. Данный факт указывает на однотипность механизмов катодных

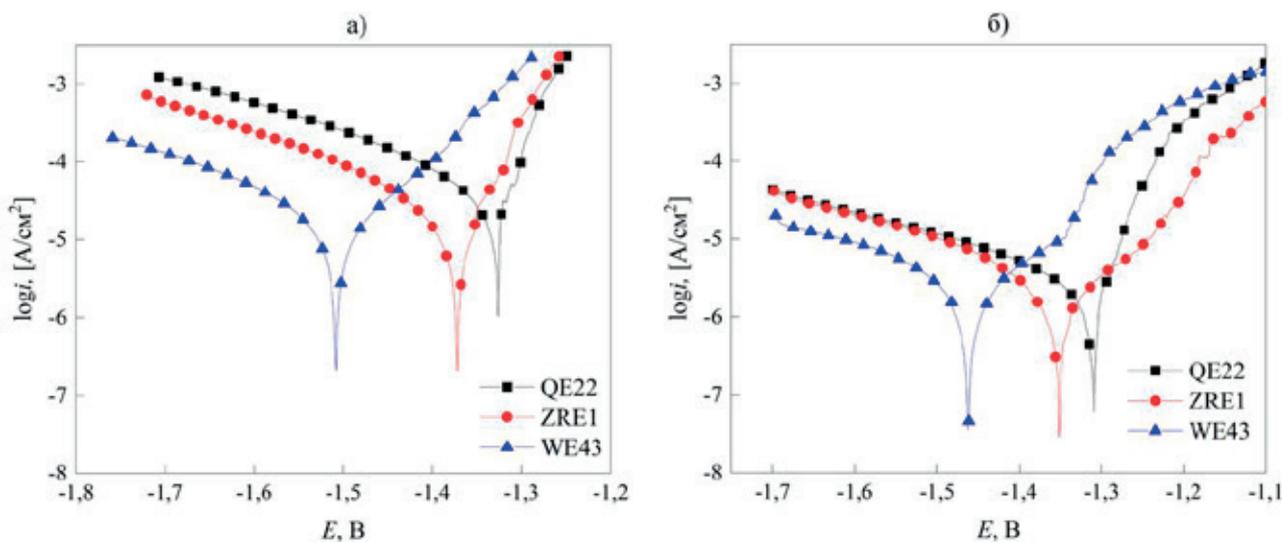


Рис. 4. Поляризационные кривые образцов сплавов магния до (а) и после фосфатирования (б)

Таблица 4. Электрохимические параметры коррозии образцов сплавов магния

Образец	$ b_k , B$	$ a_k , B$	$ b_a , B$	$ a_a , B$	$i_{корр}, A/cm^2$
Исходные образцы сплавов					
QE22	0.27	2.46	0.09	0.95	$5.2 \cdot 10^{-5}$
ZRE1	0.25	2.51	0.07	1.01	$2.5 \cdot 10^{-5}$
WE43	0.27	2.70	0.10	0.97	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Сплавы с конверсионным покрытием					
QE22	0.33	3.14	0.07	0.99	$3.4 \cdot 10^{-6}$
ZRE1	0.36	3.29	0.17	0.41	$3.3 \cdot 10^{-6}$
WE43	0.35	3.38	0.17	0.52	$3.2 \cdot 10^{-6}$

процессов, протекающих при коррозии исследуемых сплавов.

Согласно приведенным данным, наименьшей коррозионной устойчивостью в растворе Хэнка обладает сплав QE22 (плотность тока коррозии $5.2 \cdot 10^{-5} A/cm^2$). Сплав WE43 характеризуется в 2.6 и 1.25 раза более низкой скоростью коррозии в исследуемой среде, чем сплавы QE22 и ZRE1 соответственно.

Нанесение КП способствует снижению скорости коррозии сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. На анодных ветвях ПК сплавов ZRE1 и WE43 наблюдается существенное расширение активно-пассивной области и увеличение углового коэффициента b_a , что указывает на торможение анодных процессов. Несмотря на близкие значения плотностей токов коррозии исследуемых сплавов с нанесенным КП, кинетика анодного процесса сплава QE22 в растворе Хэнка существенно отличается от образцов сплавов ZRE1 и WE43. Угол наклона анодной ветви ПК сплава QE22 после фосфати-

рования практически не изменяется, что может указывать на низкую защитную способность сформированного КП.

Для более детального изучения коррозионных процессов исследуемых образцов в растворе Хэнка использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). На спектрах импеданса образцов магниевых сплавов, представленных в виде диаграмм Найквиста, можно выделить три временные константы: емкостные полуокружности в области высоких и низких частот, а также индуктивную петлю в области низких частот (рис. 5). Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через слой продуктов коррозии, а в области низких частот – отражает релаксационные процессы массопереноса в твердой фазе, а также сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. Низкочастотный индуктивный отклик указывает на активную ионизацию электрода.

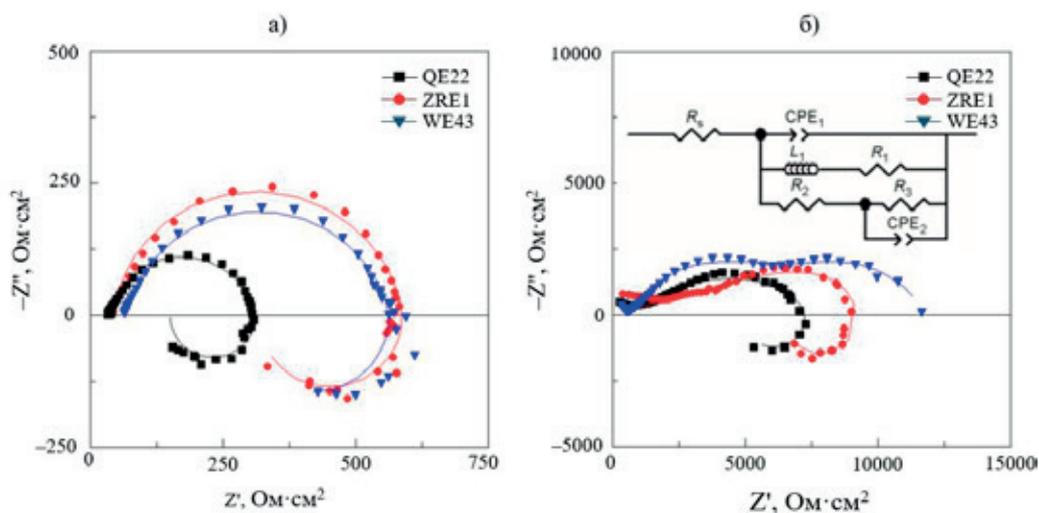


Рис. 5. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста образцов сплавов магния без (а) и с нанесенным КП (б)

КП на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствуют росту значений модуля импеданса исследуемых сплавов, о чем свидетельствует увеличение диаметров емкостных полуокружностей. На спектрах импеданса образцов сплавов QE22 и ZRE1 в области низких частот присутствует петля индуктивности. Наличие петли индуктивности на спектрах ЭИС для сплавов с КП может свидетельствовать о дефектности сформированного покрытия и протекании процессов ионизации магния под сформированным слоем $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Годограф импеданса сплава WE43 с КП характеризуется отсутствием петли индуктивности в области низких частот, что может быть обусловлено целостностью сформированного покрытия.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на вставке рис. 5б. В предложенной схеме: R_s – сопротивление электролита; R_1 – сопротивление слоя образующихся продуктов коррозии; L – параметр ин-

дуктивности; R_2 – поверхностное сопротивление; CPE_1 – емкостной отклик слоя продуктов коррозии; R_3 – сопротивление переноса заряда; CPE_2 – емкостной отклик двойного электрического слоя. Для количественного описания спектров импеданса образца сплава WE43 с КП индукционные процессы не учитывались, ввиду их отсутствия.

Полученные данные указывают, что наибольшей коррозионной устойчивостью в растворе Хэнка обладает сплав WE43 с нанесенным КП. Полученные результаты согласуются с данными, полученными методом линейной поляризации.

Коррозия магниевых сплавов протекает с выделением газообразного водорода, что приводит к возрастанию pH растворов. Поэтому сравнительную оценку защитной способности полученных покрытий целесообразно проводить по динамике изменения pH коррозионной среды, находящейся в контакте с исследуемыми образцами.

Таблица 5. Результаты подбора эквивалентной схемы

Марка сплава	R_s , Ом·см ²	$\text{CPE}_1, 10^{-5}$ Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_1	L , кН	R_1 , кОм·см ²	R_2 , кОм·см ²	$\text{CPE}_2, 10^{-4}$ Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ^{nm}	n_2	R_3 , Ом·см ²
Исходные образцы сплавов									
QE22	42.1	2.2	0.91	5.44	0.55	0.54	30.0	0.90	13
ZRE1	32.0	2.8	0.90	1.71	0.17	0.23	40.4	0.30	75
WE43	65.7	5.0	0.85	13.76	0.35	0.50	3.0	0.90	15
С конверсионным покрытием									
QE22	48.0	4.4	0.80	190.50	12.90	0.93	0.25	0.48	6902
ZRE1	90.0	9.1	0.20	50.00	11.00	0.60	0.14	0.60	47361
WE43	496.7	1.1	0.65	–	6.90	4.38	1.86	0.73	–

На рис. 6 представлены зависимости рН раствора Хэнка от времени экспозиции в них исходных образцов сплавов магния. Начальное значение водородного показателя раствора Хэнка составляет 7.4. После 24 часов погружных испытаний сплава QE22 в растворе Хэнка, значение рН изменяется скачкообразно и составляет ≈11. Дальнейшее увеличение времени экспозиции сплава QE22 до 7 суток не приводит к существенному увеличению рН среды, что, вероятно, обусловлено образованием малорастворимого слоя продуктов коррозии – гидроксида и карбоната магния. Сплавы ZRE1 и WE43 характеризуются более низкой скоростью коррозии в растворе Хэнка. Так, значения рН коррозионных сред после первых 24 часов погружных испытаний сплавов ZRE1 и WE43 составляют 9.2 и 9.3, а после 7 суток – 10.1 и 10.0 соответственно.

КП на основе брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствует существенному уменьшению скорости подщелачивания раствора Хэнка при погружных испытаниях исследуемых образцов сплавов. После 24 часов испытаний фосфатированного сплава QE22 рН электролита составил 8.3, а после 3 суток наблюдается резкое увеличение рН среды до 11.3, что указывает на начало активного растворения сплава. При погружных испытаниях фосфатированных сплавов ZRE1 и WE43 с КП в течение первых 3 суток значения рН раствора Хэнка практически не изменяются и составляют 7.5 и 7.6 соответственно. Сравнительный анализ динамики изменения рН коррозионных сред при контакте с фосфатированными сплавами ZRE1 и WE43

показывает, что во временном интервале 3–5 суток более активно протекает подщелачивание раствора с погруженным в него сплавом WE43. Однако после 7 суток погружных испытаний значения рН коррозионных сред становятся практически одинаковыми и составляют ≈8.4.

На рис. 7 и 8 представлены СЭМ изображения поверхности образцов сплавов магния после их экспозиции в растворе Хэнка в течение 24 ч и 7 суток соответственно. Поверхность сплава QE22 после первых 24 часов коррозионных испытаний практически полностью покрыта неоднородным слоем продуктов коррозии, а в его структуре наблюдается образование макродефектов (рис. 7а). Сплавы ZRE1 и WE43 менее подвержены коррозионному разрушению в первые сутки испытаний, что обусловлено образованием плотного слоя продуктов коррозии, препятствующего дальнейшему растворению сплавов. Образец сплава QE22 после 7 суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка практически полностью растворяется. Увеличение длительности экспозиции сплава ZRE1 в растворе Хэнка до 7 суток приводит к образованию в его структуре очагов язвенной коррозии.

На поверхности сплава QE22 с нанесенным КП после первых 24 часов погружных испытаний в растворе Хэнка наблюдается образование пор, диаметр которых варьируется от 10 до 40 мкм, а 7 суток – покрывается сплошным слоем продуктов коррозии, с нарушением целостности покрытия, что может указывать о слабых защитных свойствах КП ввиду его неоднородности и де-

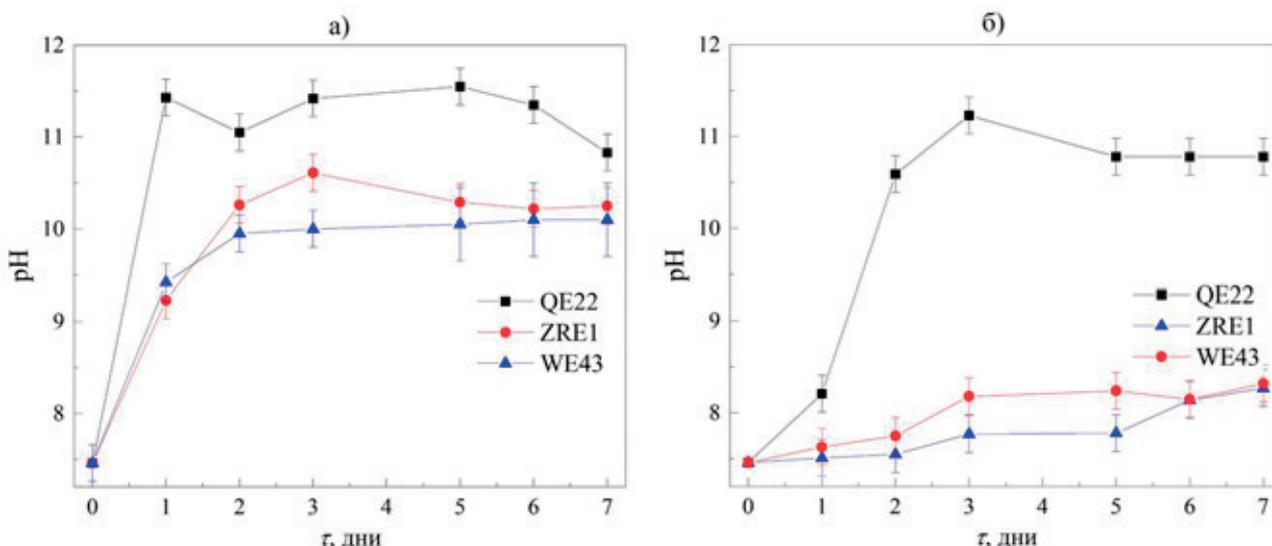


Рис. 6. Динамика изменения рН раствора Хэнка в процессе погружных испытаний коррозии сплавов до (а) и после (б) химической обработки

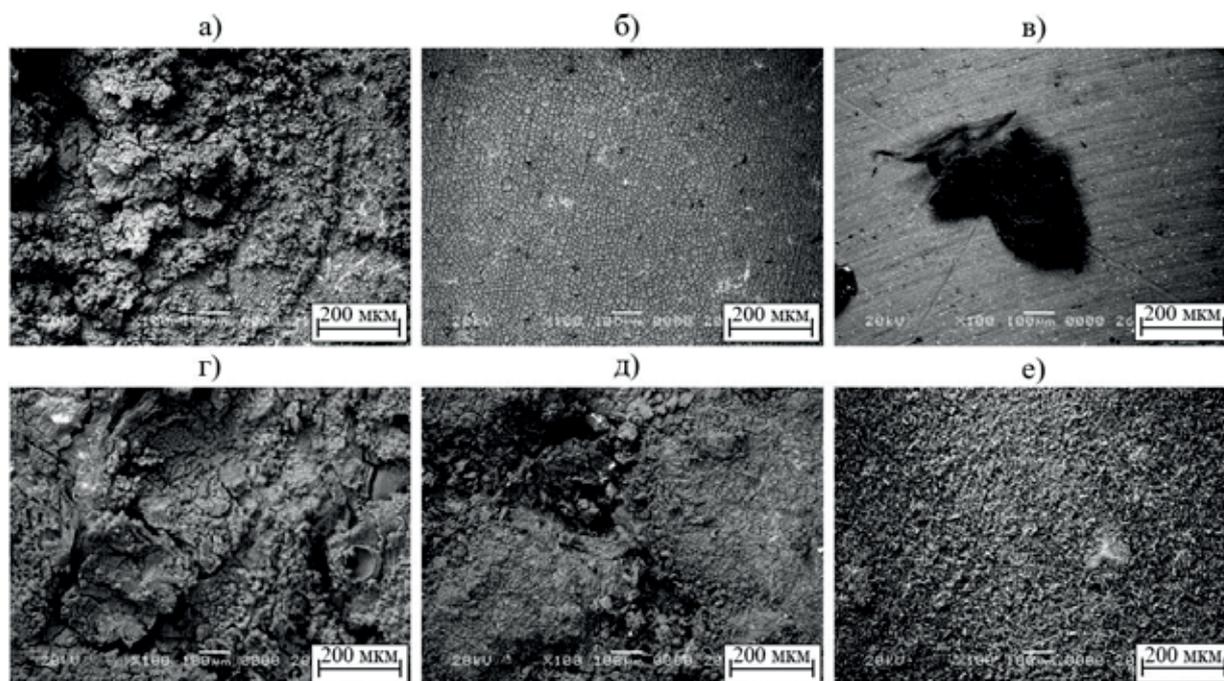


Рис. 7. СЭМ изображения исходных образцов сплавов магния после 24 часов (а–в) и 7 (г–е) суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

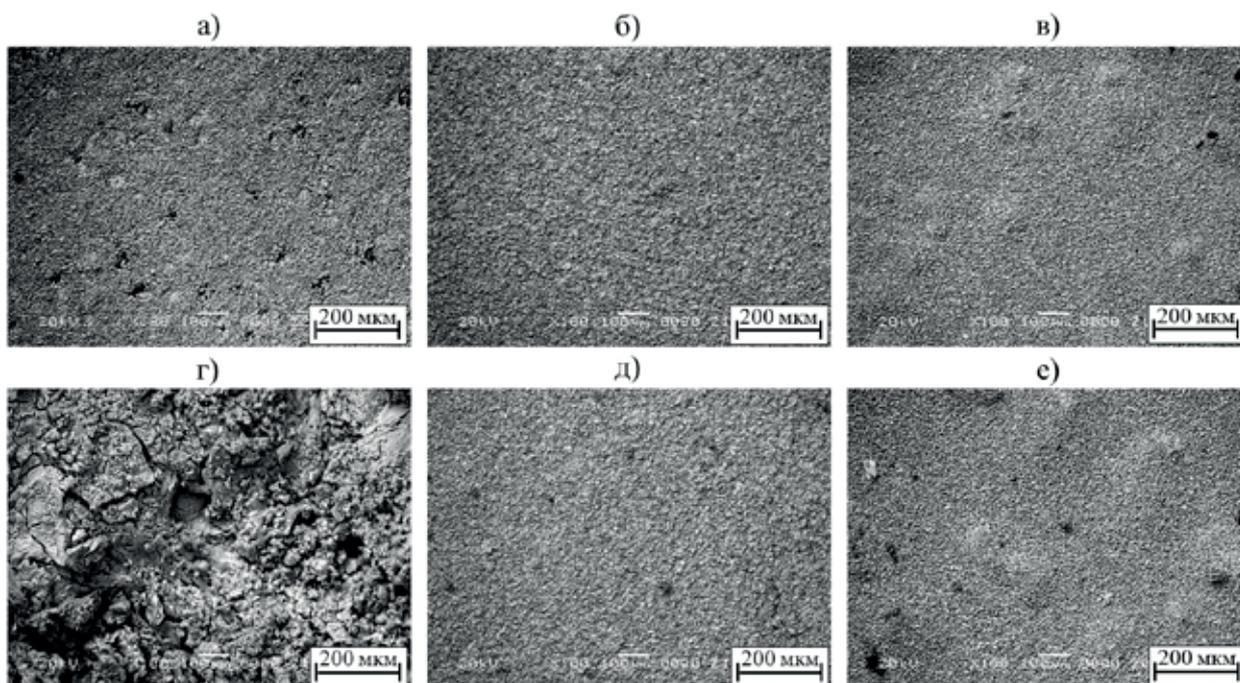


Рис. 8. СЭМ изображения фосфатированных сплавов магния после 24 часов (а–в) и 7 (г–е) суток коррозионных испытаний в растворе Хэнка. Сплав: а, г – QE22; б, д – ZRE1; в, е – WE43

фектности. Микроструктура образцов сплавов ZRE1 и WE43 с нанесенным КП после первых 24 часов коррозионных испытаний в растворе Хэнка практически не изменяется, а при дальнейшем увеличении экспозиции до 7 суток на их

поверхности наблюдается образование незначительного количества локальных очагов коррозии в виде пор.

На рис. 9 представлены изображения поверхности исследуемых образцов сплавов магния без

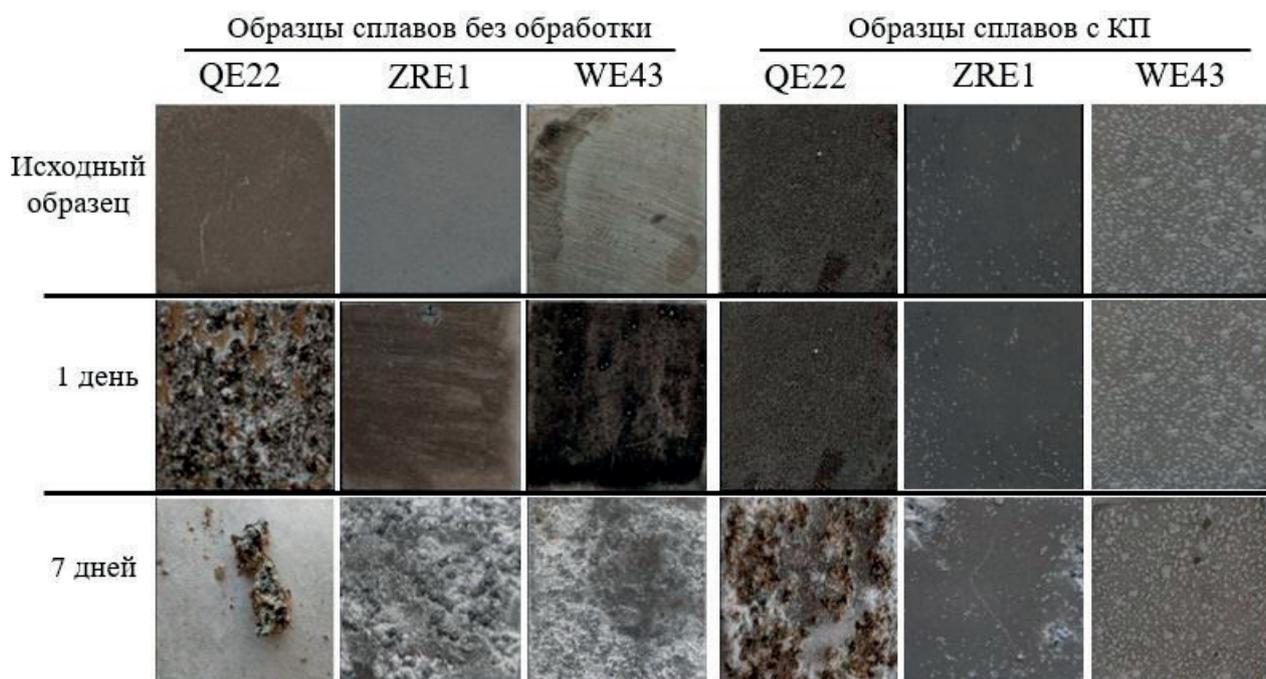


Рис. 9. Фотографии поверхности образцов сплавов магния после коррозионных испытаний в растворе Хэнка

и с нанесенным КП после первых 24 ч и 7 дней экспозиции в растворе Хэнка.

После первых 24 часов коррозионных испытаний на поверхности магниевых сплавов QE22 наблюдается образование очагов коррозии; после 7 суток – полное растворение образца. Визуальная оценка поверхности сплавов ZRE1 и WE43 показала, что данные материалы после 7 дней испытаний сохраняют свою целостность. Поверхность сплава QE22 с КП после первых 24 ч погружных испытаний не претерпевает существенных изменений. С увеличением длительности экспозиции фосфатированного сплава QE22 до 7 суток происходит практически полное заполнение его поверхности продуктами коррозии. На поверхности образцов сплавов ZRE1 и WE43 с КП покрытием, после 7 суток коррозионных испытаний отсутствуют визуально видимые очаги коррозии.

Таким образом, выявлено, что конверсионные покрытия на основе $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушита) демонстрируют снижение скорости коррозии магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей [28, 31, 32], показавшими, что аналогичные покрытия на легированных алюминием сплавах магния (серии AZ) способны снижать плотность тока коррозии в 19–62 раза, а различия в

защитных свойствах конверсионных покрытий на основе брушита связаны с влиянием состава подложки на структуру и дефектность формируемых покрытий. Проведенные нами исследования также подтверждают данное предположение и подчеркивает необходимость учитывать химический состав и структуру магниевых сплавов при разработке способов нанесения на них конверсионных покрытий. Важно отметить, что несмотря на высокую эффективность защитных конверсионных покрытий на сплавах магния серии AZ, использование этих сплавов в качестве имплантационных материалов сопряжено с рисками, связанными с присутствием алюминия. Избыточное содержание алюминия в организме человека оказывает негативное воздействие на нейроны, остеобласты и может привести к болезни Альцгеймера, что еще раз подчеркивает необходимость внимательного выбора марки сплавов магния для изготовления материалов для ортопедических имплантатов.

4. Заключение

Фосфатирование образцов магниевых сплавов в растворах, содержащих нитрат кальция, приводит к формированию малорастворимых плотных мелкозернистых покрытий с ярко выраженной кристаллической структурой, включающих $\text{Ca} \approx 40$ мас. %; $\text{P} \approx 15$ мас. %; $\text{O} \approx 35$ мас. % и в

основном состоящих из брушита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Наиболее выраженной неоднородностью, а также наличием микротрещин характеризуется покрытие, сформированное на поверхности сплава QE22, что, вероятно, обусловлено наличием в его составе серебра. Коррозионной устойчивостью сплавов магния в растворе Хэнка (pH = 7.4), имитирующем внутреннюю среду организма, уменьшается в ряду QE22, ZRE1, WE43, а значения плотности тока коррозии $i_{\text{корр}}$ составляют $5.2 \cdot 10^{-5}$, $2.5 \cdot 10^{-5}$ и $2.0 \cdot 10^{-5}$ А/см² соответственно. Нанесение КП способствует снижению скорости коррозии сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. Таким образом, показано, что наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия, сформированные на сплаве WE43. Погружные коррозионные испытания показали, что образцы фосфатированных сплавов ZRE1 и WE43 без видимых повреждений выдерживают воздействие раствора Хэнка более 7 суток.

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

- Riaz U., Shabib I., Haider W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications – A review. *Journal Biomedical Materials Research – Part B Applied Biomaterials*. 2019;107: 1970–1996. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34290>
- Zheng Y. F., Gu X. N., Witte F. Biodegradable metals. *Materials Science Engineering R: Reports*. 2014;77: 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>
- Tan J., Ramakrishna S. Applications of magnesium and its alloys : A review. *Applied Sciences*. 2021;11(15): 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
- Król M. Solidification characteristics of Mg-Li-Al alloys. *Solid State Phenomena*. 2018;275: 41–52. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.275.41>
- Gusieva K., Davies C. H. J., Scully J. R., Birbilis N. Corrosion of magnesium alloys: The role of alloying. *International Materials Reviews*. 2015;60(3): 169–194. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000046>
- Antoniac I. V., Miculescu M., Mănescu V., ... Earar K. Magnesium-based alloys used in orthopedic surgery. *Materials*. 2022;15(3): 1148. <https://doi.org/10.3390/ma15031148>
- Gu X., Zheng Y., Cheng Y., Zhong S., Xi T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2029;30(4): 484–498. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.021>
- Drynda A., Deinet N., Braun N., Peuster M. Rare earth metals used in biodegradable magnesium-based stents do not interfere with proliferation of smooth muscle cells but do induce the upregulation of inflammatory genes. *Journal of Biomedical Materials Research – Part A*. 2019;91: 360–369. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32235>
- Ma Y., Talha M., Wang Q., Zhou N., Li Z., Lin Y. A multifunctional coating with modified calcium phosphate/chitosan for biodegradable magnesium alloys of implants. *New Journal of Chemistry*. 2022;46: 4436–4448. <https://doi.org/10.1039/d2nj00147k>
- Kozina I., Krawiec H., Starowicz M., Kawalec M. Corrosion resistance of MgZn alloy covered by chitosan-based coatings. *International Journal Molecular Sciences*. 2021;22 (15): 8301. <https://doi.org/10.3390/ijms22158301>
- Huang W., Mei D., Zhang J., ... Guan S. Improved corrosion resistance and cytocompatibility of Mg–Zn–Y–Nd alloy by the electrografted polycaprolactone coating. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2021;629: 127471. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127471>
- Pulido-González N., Torres B., Zheludkevich M. L., Rams J. High Power Diode Laser (HPDL) surface treatments to improve the mechanical properties and the corrosion behaviour of Mg-Zn-Ca alloys for biodegradable implants. *Surface and Coatings Technology*. 2020;402: 126314. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126314>
- Liu Y., Curioni M., Dong S., Liu Z. Understanding the effects of excimer laser treatment on corrosion behavior of biodegradable Mg-1Ca alloy in simulated body fluid. *Journal of Magnesium and Alloy*. 2021;10(4): 1004–1023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.011>
- Hou S., Yu W., Yang Z., Li Y., Yang L., Lang S. Properties of titanium oxide coating on MgZn alloy by magnetron sputtering for stent application. *Coatings*. 2020;10(10): 1–10. <https://doi.org/10.3390/coatings10100999>
- Braga J. de O., Carvalho de S. M., Silva L. M. C., ... Nunes E. H. M. Fabrication and characterization of dicalcium phosphate coatings deposited on magnesium substrates by a chemical conversion route. *Surface and Coatings Technology*. 2020;386: 125505. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125505>
- Sathyaraj M., Ravichandran K., Narayanan S. Controlling the rate of degradation of Mg using magnesium fluoride and magnesium fluoride-magnesium phosphate duplex coatings. *Journal*

- Magnesium and Alloy*. 2022;10(1): 295–312. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.005>
17. Cheng S., Wang W., Wang D., ... Zhang Y. An in vitro and in vivo comparison of Mg(OH)₂, MgF₂- and HA-coated Mg in degradation and osteointegration. *Biomaterials Science*. 2020;8: 3320–3333. <https://doi.org/10.1039/d0bm00467g>
18. Chen X. B., Nisbet D. R., Li R. W., ... Birbilis N. Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(3): 1463–1474. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.11.016>
19. Chunyan Z., Shangju L., Baoxing Y., ... Fuhui W. Ratio of total acidity to pH value of coating bath: A new strategy towards phosphate conversion coatings with optimized corrosion resistance for magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2019;150: 279–295. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.01.046>
20. Wu Q., Yu B., Zhou P., Zhang T., Wang F. Fabrication of phosphate conversion coatings on rolled AZ31 magnesium alloy: Variation of corrosion resistance on different planes induced by the crystallographic texture. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;273: 125121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125121>
21. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Babaei K. Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review. *Applied Surface Science Advances*. 2021;6: 100131. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100131>
22. Seyfi M., Fattah-alhosseini A., Pajohi-Alamoti M., Nikoomanzari E. Effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on AZ31B Mg alloy: antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021;9(3): 1114–1127. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1940728>
23. Daavari M., Atapour M., Mohedano M., ... Taherizadeh A. Quasi-in vivo corrosion behavior of AZ31B Mg alloy with hybrid MWCNTs-PEO/PCL based coatings. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;10(11): 3217–3233. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.010>
24. Taranu B.-O., Ianasi P., Rus S. F., Bucur A. I. Simultaneous precipitation and electrodeposition of hydroxyapatite coatings at different temperatures on various metal substrates. *Coatings*. 2022;12(2): 288. <https://doi.org/10.3390/coatings12020288>
25. Yuan B., Chen H., Zhao R., ... Zhang X. Construction of a magnesium hydroxide/graphene oxide/hydroxyapatite composite coating on Mg–Ca–Zn–Ag alloy to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration. *Bioactive Materials*. 2022;18: 354–367. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.02.030>
26. Wang P., Liu J., Shen S., ... Xi T. In vitro and in vivo studies on two-step alkali-fluoride-treated Mg–Zn–Y–Nd alloy for vascular stent application: Enhancement in corrosion resistance and biocompatibility. *ACS Biomaterials Science and Engineering*. 2019;5(7): 3279–3292. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00140>
27. Van Phuong N., Moon S. Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy. *Materials Letters*. 2014;122: 341–344. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.065>
28. Zai W., Zhang X., Su Y., Man H.C., Li G., Lian J. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2020;397: 125919. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125919>
29. Ishizaki T., Shigematsu I., Saito N. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203(16): 2288–2291. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.026>
30. Su Y., Su Y., Lu Y., Lian J., Li G. Composite microstructure and formation mechanism of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(9): G138. <https://doi.org/10.1149/2.0801609jes>
31. JIA X., SONG J., QU X., ... PAN F. Effect of scratch on corrosion resistance of calciumphosphate conversioncoated AZ80 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022;32(1): 147–161. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65784-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65784-9)
32. Jia X., Song J., Xiao B., ... Pan F. Influence of indentation size on the corrosion behaviour of a phosphate conversion coated AZ80 magnesium alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;14: 1739–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.091>
33. Ong J. L., Chan D. C. N. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: A review. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*. 2000;28(5&6): 667–707. <https://doi.org/10.1615/CritRevBiomedEng.v28.i56.10>
34. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(7): 2919–2934. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.026>
35. Duan G., Yang L., Liao S., ... Wang F. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2018;135: 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.051>

36. Su Y., Guo Y., Huang Z., ... Ren L. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307(part A): 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.065>

37. Sun R. X., Wang P. F., Zhao D. D., Sun Z. Z., Li C. Q., Chen K. Z. An environment-friendly calcium phosphate conversion coating on AZ91D alloy and its corrosion resistance. *Materials and Corrosion*. 2015;66(4): 383–386. <https://doi.org/10.1002/maco.201307424>

38. Braga J. de O., Santos dos D. M. M., Cotting F., ... Nunes E. H. M. Surface modification of magnesium with a novel composite coating for application in bone tissue engineering. *Surface and Coatings Technology*. 2022;433: 128078. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128078>

39. Kawahara M, Kato-Negishi M. Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: The integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses. *International Journal of Alzheimer's Disease*. 2011;8: 276393. <https://doi.org/10.4061/2011/276393>

40. Zhang S., Zhang X., Zhao C., ... Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*. 2010;6(2): 626–640. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.009>

41. Khan F., Panigrahi S. K. Age hardening, fracture behavior and mechanical properties of QE22 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloy*. 2015;3(3): 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2015.08.002>

42. Rzychoń T., Szala J., Kiełbus A. Microstructure, castability, microstructural stability and mechanical properties of ZRE1 magnesium alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2012;57(1): 245–252. <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0018-3>

Информация об авторах

Поспелов Андрей Владимирович, н. с. кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-1287-603X>
andrei29088@mail.ru

Касач Александр Александрович, к. х. н., ассистент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5522-2928>
kasach2018@bk.ru

Цыганов Александр Риммович, д. с.-х. н., академик, первый проректор, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5521-5613>
tziganov@belstu.by

Курило Ирина Иосифовна, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-0016-6719>
september@tut.by

Поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12227>

Исследования остаточных упругих напряжений в многопериодных сверхрешетках GaN/AlN, выращенных на подложке SiC/Si

П. В. Середин¹✉, Ш. Ш. Шарофидинов², Д. Л. Голощачов¹, Н. С. Буйлов¹, К. А. Еремеев¹,
Ш. А. Юсупова², С. А. Кукушкин³

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

²ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГБУН «Институт Проблем Машиноведения Российской академии наук»,
Большой проспект В.О, 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация

Аннотация

Впервые методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридной подложке SiC/Si, синтезированной методом согласованного замещения атомов, сформирована многослойная гетероструктура, состоящая из периодически расположенных слоев GaN и AlN.

Комплексное исследование гетероструктуры с использованием наномасштабного Рамановского картирования упругих напряжений показало, что в верхнем GaN слое величина двухосного напряжения σ_{xx} имеет минимальное значение ~ -0.12 ГПа. При этом в сверхрешетках, расположенных в верхней части гетероструктуры, напряжения практически отсутствуют.

Ключевые слова: GaN, AlN, сверхрешетка, Рамановская спектроскопия

Благодарности: Доступ к оборудованию получен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FZGU-2023-0006 и № 075-15-2021-1351. Гибридные подложки SiC/Si были синтезированы с использованием оборудования УНУ «Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок» (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург).

Для цитирования: Середин П. В., Шарофидинов Ш. Ш., Голощачов Д. Л., Буйлов Н. С., Еремеев К. А., Юсупова Ш. А., Кукушкин С. А. Исследования остаточных упругих напряжений в многопериодных сверхрешетках GaN/AlN, выращенных на подложке SiC/Si. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 518–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12227>

For citation: Seredin P. V., Sharofidinov Sh. Sh., Goloshchapov D. L., Buylov N. S., Eremeev K. A., Yusupova S. A., Kukushkin S. A. Residual strain evaluation in GaN/AlN multiperiod superlattices grown on SiC/Si. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 518–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12227>

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Шарофидинов Ш. Ш., Голощачов Д. Л., Буйлов Н. С., Еремеев К. А., Кукушкин С. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

III-нитриды (GaN, AlN, AlGaN) обладают уникальными физическими и химическими свойствами по сравнению с другими полупроводниками [1–3]. Они обладают высокой твердостью, хорошей теплопроводностью и хорошим сопротивлением к радиации и химическим веществам. Эти свойства делают III-нитриды надежным кандидатом на роль полупроводников для устройств современной высокочастотной и мощной электроники [3–6].

Обычно III-нитриды выращивают на таких подложках, как сапфир и карбид кремния (SiC), но все чаще используется кремниевая подложка, в том числе пористая [7–9], доступная в больших диаметрах и, что наиболее важно, имеющая необходимые тепловые характеристики и электрические свойства. Однако из-за высокой степени рассогласования параметров кристаллических решеток между пленками III-нитридов и иностранной подложкой, а также различия в коэффициентах температурного расширения (КТР) этих материалов, во время роста возникают достаточно высокие упругие напряжения [10], снижение которых в эпитаксиальных слоях сверхрешетки является актуальной задачей. При этом деформация несоответствия в эпитаксиальных системах с несогласованной решеткой может быть уменьшена за счет создания высокой плотности структурных дефектов, а также роста переходных буферных слоев на основе многопериодных сверхрешеток. Поэтому настройка и анализ деформации в III-нитридах является важной задачей [11]. Для контроля деформации в основном используется рентгеновская дифракция, которая является мощным методом надежного и неразрушающего анализа гетероструктур [12, 13]. Однако в последнее время предпочтение отдается Рамановской спектроскопии [14, 9], чье большое преимущество по сравнению с рентгеновской дифракцией состоит в возможности пространственно-разрешенной оценки неоднородностей деформации. Включение в измерительную схему комбинационного рассеяния микроскопов и моторизованных подвижек, позволяющих выполнять смещение образца в плоскости сканирования с субмикронным шагом, даёт возможность изучить распределение остаточных напряжений и их флуктуации в слоях гетероструктуры с высоким пространственным разрешением. Учитывая тот факт, что деформационная инженерия представляет собой один из самых мощных методов настройки оптических и электронных

свойств полупроводниковых соединений AIIIIN, то исследования остаточных напряжений в эпитаксиальных слоях нитрида галлия, выращенного с использованием переходных буферных слоев на основе многопериодных GaN/AlN сверхрешеток, является актуальной задачей.

Ранее экспериментально было доказано [15, 16], что рост структурно-качественных III-нитридов (AlN, GaN и AlGaN) может быть выполнен с использованием гибридной подложки SiC/Si, в том числе с их последующим отделением от подложки. Например, в работе [16] были выращены без трещин монокристаллические слои: AlN толщиной до 300 мкм; AlGaN толщиной до 400 мкм; GaN толщиной до 200 мкм; GaN полуполярной (11 $\bar{2}$ 4) ориентации до 35 мкм.

Поэтому целью нашей работы стало исследование остаточных упругих напряжений в эпитаксиальной периодической гетероструктуре и на ее основе многопериодных сверхрешеток из соединений GaN/AlN после ее отсоединения от гибридной подложки.

2. Материалы и методы

Задача роста объемного слоя GaN с хорошей кристаллической структурой, с последующим его отделением эпитаксиальной пленки от подложки решалась в работе с использованием метода хлоридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ), который давно зарекомендовал себя как относительно дешевый способ получения объемных пленок III-нитридов на подложках кремния или сапфира. В качестве подложки для гетероструктуры использовалась гибридная подложка SiC/Si(111), синтезированная методом согласованного замещения атомов [17–19]. Для избегания трещинообразования, учитывая несоответствие параметров кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения, использовался метод осаждения сверхрешеток между основными слоями AlN и GaN. Первоначально осаждался тонкий слой AlN, после чего добавлялся 2-й элемент (Ga) и в пропорции 50 на 50 выращивался слой сверхрешетки AlN/GaN в течение 20 мин. На следующем этапе растили очередной слой AlN, на котором растился следующий слой сверхрешетки AlN/GaN. В конце был выращен слой GaN с толщиной порядка 3.5 мкм. Рост структуры проходит в реакторе при высокой температуре ($T \sim 1000$ °C). В качестве газовой смеси использовали аммиак (NH₃) и аргон (Ar), скорость потока которых составляла 1000 и 4000 мл/мин соответственно. Поток Al и Ga был

одинаковым и составлял 100 мл/мин. После роста подложка была удалена.

Диагностика образцов была выполнена с использованием микроструктурно-спектроскопических методов анализа. Микроскопические исследования были выполнены с использованием растрового электронного микроскопа JSM-7001F, Jeol, Япония. Спектры комбинационного рассеяния получены с использованием конфокального Рамановского микроскопа РамМикс 532 (EnSpectr, Москва, Россия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Сканирование осуществлялось с использованием 60× объектива. Мощность в фокусном пятне 30 мВт. Спектры детектировались в диапазоне 100–2000 см⁻¹ и спектральным разрешением 1 см⁻¹. Исследование пространственной области образца производилось с использованием двухосевой моторизованной подвижки с шагом 0.25 мкм вдоль всей структуры образца. Были получены спектры в геометрии $z(xy)\bar{z}$ и $x(xy)\bar{x}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены схема многослойной гетероструктуры GaN/AlN, а также микроскопические изображения поперечного сечения образца с различным увеличением, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Неоднократно было показано, что информация о тонких структурных свойствах свободной пленки на основе многопериодных сверхрешеток GaN/AlN получена с использованием метода комбинационного рассеяния света. Рамановская

спектроскопия является чрезвычайно полезным инструментом для неразрушающего контроля полупроводниковых наноструктур.

На рис. 2 представлен Рамановский спектр образца, собранный в геометрии $z(xy)\bar{z}$.

В силу оптической прозрачности GaN и AlN и большой глубины анализа Рамановского спектрометра в геометрии $z(xy)\bar{z}$ в спектре присутствуют моды комбинационного рассеяния от различных слоев гетероструктуры.

В соответствии с геометрией комбинационного рассеяния света и правил отбора для кристаллической структуры вюрцита (пространственная группа $P3m1$), которую имеют фазы GaN и AlN, в спектре комбинационного рассеяния для каждой фазы может наблюдаться характер-

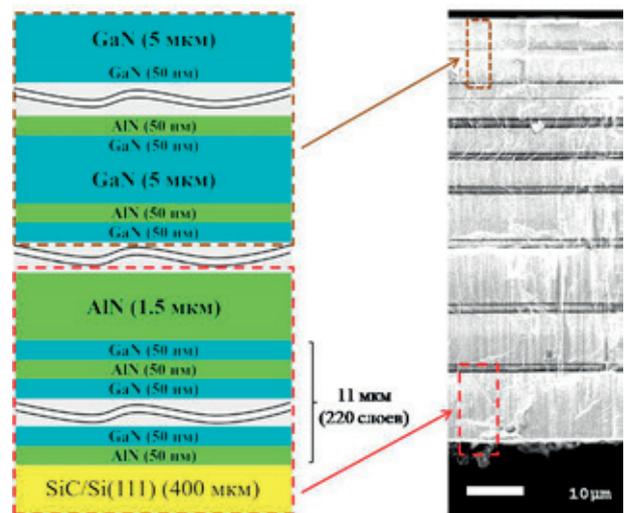


Рис. 1. РЭМ изображение гетероструктуры и схематические изображения сверхрешеток двух типов

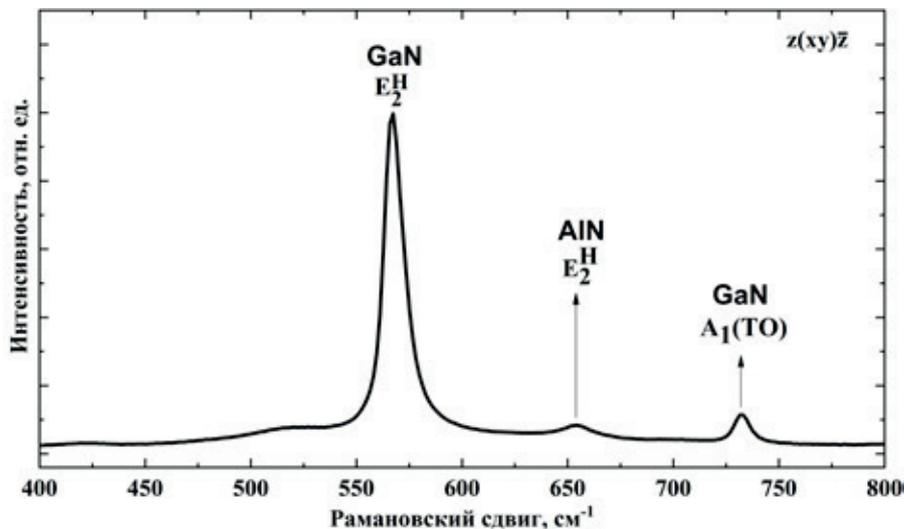


Рис. 2. Рамановский спектр пленки в геометрии $z(xy)\bar{z}$

ный набор из шести продольных оптических (LO) и поперечных оптических (TO) фононных мод [20, 21]. Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2) показывает, что в спектре присутствуют четыре колебания. Первый и наиболее интенсивный максимум около 567 см^{-1} является фононной модой E_2^{high} вюрцитного GaN [22, 23]. Менее интенсивный пик вблизи 735 см^{-1} является модой $A_1(\text{LO})$ GaN. Колебание в спектре около 653 см^{-1} является модой E_2^{high} AlN, самой сильной из разрешенных мод в пленках вюрцитного AlN для геометрии обратного рассеяния $z(xy)z'$, использованной в нашем эксперименте [24].

Для послыоного исследования структуры с высоким пространственным разрешением была выполнена съемка в геометрии $x(xy)\bar{x}$ с шагом 250 нм. Это позволило получить набор фононных мод из областей многопериодных сверхрешеток GaN/AlN (рис. 3), а также от буферных слоев AlN (рис. 4)

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что в выбранной для эксперимента геометрии съемки $x(xy)\bar{x}$ в спектрах из областей сверхрешетки GaN/AlN (см рис. 3) вместе с интенсивной неполярной фононной модой E_2^{high} GaN (см. рис. 2) активными являются полярные колебания $A_1(\text{TO})$ GaN и $E_1(\text{TO})$ GaN, локализованные около 535 и 555 см^{-1} соответст-

венно. Эти колебания являются характерными для GaN кристалла со структурой вюрцита [25]. Можно заметить, что в зависимости от расстояния от подложки до исследуемой области наблюдается не только частотный сдвиг для фононных мод $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, E_2^{high} GaN, но и изменение их относительных интенсивностей.

Что касается комбинационного рассеяния от буферных слоев AlN (см рис. 4), то в спектрах являются активными три моды E_2^{high} , $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$, интенсивность которых слабо зависит от области локализации слоя AlN в пленке. Кроме того, нужно обратить внимание на то, что в спектрах из областей (слоев) буферного AlN в области $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ (рис. 4) наблюдаются колебания, приписываемые $A_1(\text{TO})$, E_2^{high} GaN. Этот факт может быть связан с тем, что в процессе съемки область генерации полезного сигнала распространялась в соседние слои сверхрешетки, что в свою очередь указывает на отклонение плоскости скола от перпендикулярного к поверхности образца.

Наблюдаемые сдвиги фононных мод различной симметрии определенно связаны с деформациями слоев, обусловленными разницей в параметрах решетки и коэффициентах термического расширения материалов слоев, возникающих при росте гетероструктуры. Можно за-

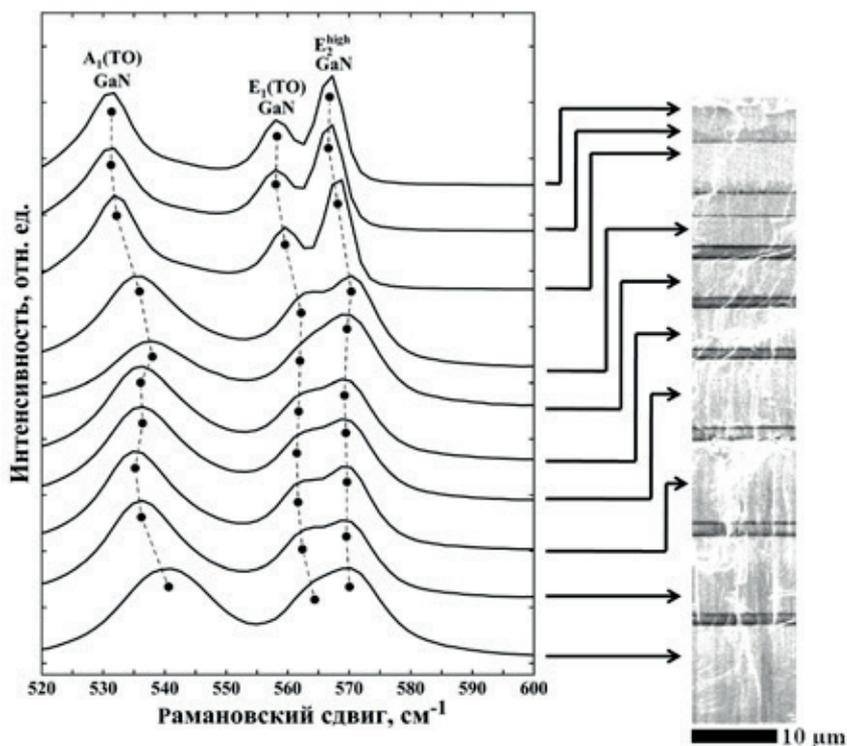


Рис. 3. Рамановские спектры из областей сверхрешеток GaN/AlN, снятые в геометрии $z(xy)\bar{z}$

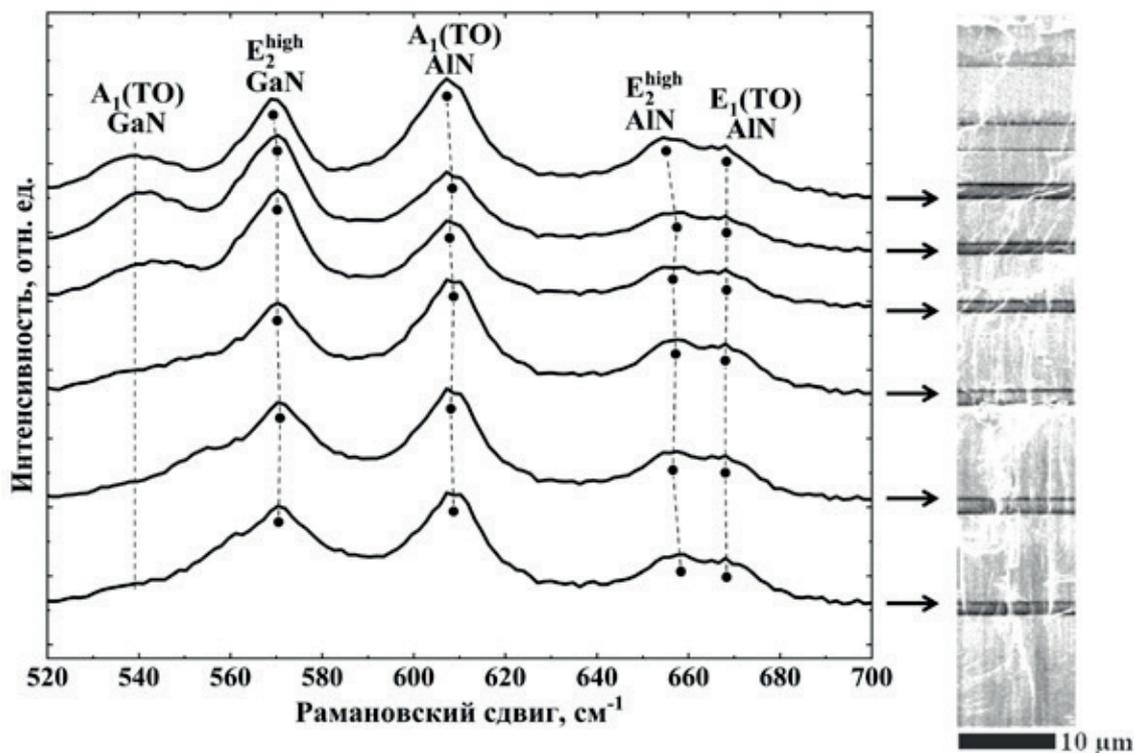


Рис. 4. Рамановские спектры от буферных слоев AlN, снятые в геометрии $z(xy)\bar{z}$

метить, что сдвиги фононных колебаний, принадлежащих фононам от AlN и GaN в различных слоях сверхрешеток, а также в буферных слоях, имеют разные направления, что указывает на разный тип деформаций, возникающий в этих слоях.

Проводя измерения микро-рамановского рассеяния из области скола гетероструктуры посредством скоординированных спектральных сканов, может быть получено химическое изображение структуры в разрезе слоев на основе вариации интенсивности спектральных линий, отражающих распределение неполярных E_2^{high} GaN и E_2^{high} AlN колебательных мод в области интерфейса. Для этого в каждом спектре, соответствующем конкретной точке в области сканирования, определены интегральные площади под выбранными Рамановскими линиями.

На рис. 5а, б представлены результаты гиперспектрального картирования на основе распределения интенсивности выбранных колебаний и одновременно приведено РЭМ изображение сканированной области. Результаты химического картирования представлены с использованием цветового кодирования. Чем теплее цвет, тем выше интенсивность соответствующего фонона, а, следовательно, и содержание фазы в данной области.

Анализ результатов гиперспектрального картирования (см. рис. 5а, б) наглядно визуализирует структуру слоев в образце: на картах выделяются полосы с наибольшей/наименьшей интенсивностью GaN/AlN, а расстояние между этими полосами прекрасно коррелирует с изображением РЭМ.

Однако при этом нужно отметить, что в слоях, образующих сверхрешетки GaN/AlN, количественный состав и интенсивности локализованных мод сильно зависят не только от периода сверхрешетки, но и от области локализации. Хорошо видно, что неполярная E_2^{high} GaN мода имеет максимальную интенсивность в верхних слоях областей сверхрешеток с градиентным изменением периода.

Как было отмечено ранее, остаточная деформация в тонких эпитаксиальных пленках является важным вопросом при изготовлении устройств. При росте многослойных гетероструктур на основе нитридов третьей группы на инородных подложках наблюдаемая в пленках остаточная деформация является результатом баланса между двумя конкурирующими компонентами деформациями: деформацией теплового несоответствия, возникающей из-за различий в коэффициентах теплового расширения, и деформацией, связанной с возникновени-

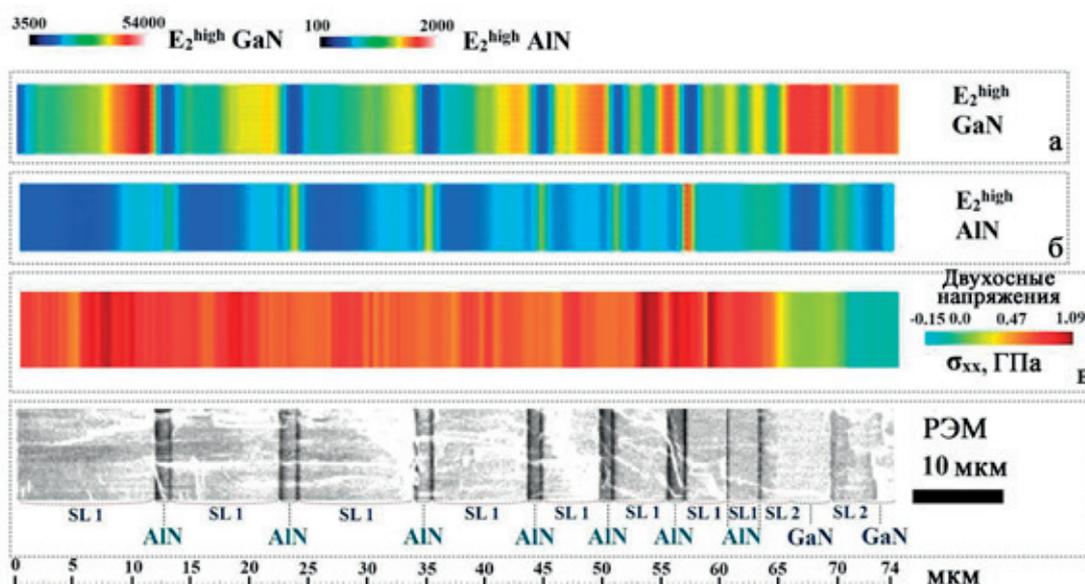


Рис. 5. Гиперспектральное рамановское картирование области скола пленки на основе на основе распределения интенсивности фононных мод E_2^{high} GaN (а) и E_2^{high} AlN (б), а также распределения упругих напряжений в многослойной гетероструктуре (в)

ем дефектов структуры [26]. Результаты многочисленных работ показывают, что частотное положение мод E_2^{high} GaN и AlN зависит от деформаций кристаллической решетки. Поэтому оценку величины остаточных напряжений в различных слоях гетероструктуры можно получить, исходя из определения частотного сдвига в Рамановском спектре основных колебательных мод: E_2^{high} GaN и E_2^{high} AlN.

Расчет остаточных напряжений в области скола эпитаксиальной пленки выполнен, исходя из частотного положения моды E_2^{high} GaN с использованием соотношения:

$$\sigma_{xx} = \frac{\Delta\omega}{K}, \quad (1)$$

где $\Delta\omega$ – Рамановский сдвиг относительно ненапряженного слоя, K – постоянная величина для GaN $K_{\text{GaN}} = 4.3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{ГПа}$.

На рис. 5в представлена карта двухосных напряжений в области скола пленки. Хорошо видно, что в верхнем GaN слое величина двухосного напряжения σ_{xx} имеет минимальное значение $\sim -0.12 \text{ ГПа}$. При этом в верхних сверхрешетках SL2-типа (с постоянным периодом) напряжения находятся на минимальном уровне.

4. Заключение

В работе впервые демонстрируется, что методом хлорид-гидридной эпитаксии на гибридной подложке SiC/Si, синтезированной методом

согласованного замещения атомов, сформирована многослойная гетероструктура, состоящая из периодически расположенных слоев GaN и AlN.

Общая толщина выращенной структуры составила $\sim 78 \text{ мкм}$. Показано, с использованием наномасштабного картирования в верхних слоях GaN величина двухосного напряжения σ_{xx} имеет минимальное значение $\sim 0.12 \text{ ГПа}$. При этом в сверхрешетках, расположенных в верхней части структуры, напряжения практически отсутствуют.

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. Zou C., Zhao Z., Xu M., ... Li S. GaN/Gr (2D)/Si (3D) Combined high-performance hot electron transistors. *ACS Nano*. 2023;17(9): 8262–8270. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12435>
2. Das P., Wu T.-L., Tallur S. Design and analysis of high electron mobility transistor inspired: III-V electro-optic modulator topologies. *Semiconductor Science and Technology*. 2020;35(9): 095028. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9ea9>

3. Kohen D., Nguyen X. S., Yadav S., ... Fitzgerald E. A. Heteroepitaxial growth of In_{0.30}Ga_{0.70}As high-electron mobility transistor on 200 mm silicon substrate using metamorphic graded buffer. *AIP Advances*. 2016;6(8): 085106. <https://doi.org/10.1063/1.4961025>
4. Jang W.-H., Kim H.-S., Kang M.-J., Cho C.-H., Cha H.-Y. Recessed AlGa_N/Ga_N UV phototransistor. *Journal of Semiconductor Technology and Science*. 2019;19(2): 184–189. <https://doi.org/10.5573/JSTS.2019.19.2.184>
5. Encomendero J., Faria F. A., Islam S. M., ... Xing H.G. New tunneling features in polar III-nitride resonant tunneling diodes. *Physical Review X*. 2017;7(4): 041017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.041017>
6. Singh M. M., Siddiqui M. J., Saxena A. Comparative simulation of GaAs and GaN based double barriers-resonant tunneling diode. *Procedia Computer Science*. 2016;85581–85587. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2016.05.224>
7. Seredin P. V., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Leiste H., Rinke M. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111). *Applied Surface Science*. 2019; 4761049–4761060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>
8. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Zolotukhin D. S. Influence of por-Si sublayer on the features of heteroepitaxial growth and physical properties of In_xGa_{1-x}N/Si(111) heterostructures with nanocolumn morphology of thin film. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018; 104101–104110. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.024>
9. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Arsentyev I. N., Sharofidinov S., Kasatkin I. A., Prutskij T. HVPE fabrication of GaN sub-micro pillars on preliminarily treated Si(001) substrate. *Optical Materials*. 2021; 117111130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111130>
10. Ansah-Antwi K. K., Soh C. B., Liu H., Chua S. J. Growth optimization and characterization of GaN epilayers on multifaceted (111) surfaces etched on Si(100) substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2015;33(6): 061517. <https://doi.org/10.1116/1.4933201>
11. Gao N., Chen J., Feng X., ... Kang J. Strain engineering of digitally alloyed AlN/GaN nanorods for far-UVC emission as short as 220 nm. *Optical Materials Express*. 2021;11(4): 1282. <https://doi.org/10.1364/OME.422215>
12. Kuchuk A. V., Kryvyi S., Lytvyn P. M., ... Salamo G. J. The peculiarities of strain relaxation in GaN/AlN superlattices grown on vicinal GaN (0001) substrate: Comparative XRD and AFM study. *Nanoscale Research Letters*. 2016;11(1): 252. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1478-6>
13. Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V. E., ... Tarasov I. S. Effect of silicon on relaxation of the crystal lattice in MOCVD-hydride Al_xGa_{1-x}As/Si/GaAs(100) heterostructures. *Semiconductors*. 2011;45(4): 481–492. <https://doi.org/10.1134/S106378261104021X>
14. Davydov V., Roginskii E., Kitaev Y., ... Smirnov M. Phonons in short-period GaN/AlN superlattices: Group-theoretical analysis, ab initio calculations, and Raman spectra. *Nanomaterials*. 2021;11(2): 286. <https://doi.org/10.3390/nano11020286>
15. Sharofidinov Sh. Sh., Kukushkin S. A., Red'kov A. V., Grashchenko A. S., Osipov A. V. Growing III–V semiconductor heterostructures on SiC/Si substrates. *Technical Physics Letters*. 2019;45(7): 711–713. <https://doi.org/10.1134/S1063785019070277>
16. Kukushkin S. A., Sharofidinov Sh. Sh. A new method of growing AlN, GaN, and AlGa_N bulk crystals using hybrid SiC/Si substrates. *Physics of the Solid State*. 2019;61(12): 2342–2347. <https://doi.org/10.1134/S1063783419120254>
17. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014;47(31): 313001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
18. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Nanoscale single-crystal silicon carbide on silicon and unique properties of this material. *Inorganic Materials*. 2021;57(13): 1319–1339. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130021>
19. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (обзор). *Журнал общей химии*. 2022;92(4): 547–577. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22040023>
20. Olivier A., Wang H., Koke A., Baillargeat D. Gallium nitride nanowires grown by low pressure chemical vapour deposition on silicon substrate. *International Journal of Nanotechnology*. 2014;11(1/2/3/4): 243. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2014.059826>
21. Borowicz P., Gutt T., Malachowski T. Structural investigation of silicon carbide with micro-Raman spectroscopy. In: *2009 MIXDES-16th International Conference Mixed Design of Integrated Circuits Systems*. 2009; 177–180.
22. Davydov V. Yu., Kitaev Yu. E., Goncharuk I. N., ... Evarestov R. A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*. 1998;58(19): 12899–12907. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12899>
23. Feng Y., Saravade V., Chung T.-F., ... Lu N. Strain-stress study of Al_xGa_{1-x}N/AlN heterostructures on c-plane sapphire and related optical properties.

Scientific Reports. 2019;9(1): 10172. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46628-4>

24. Lugh V., Clarke D. R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006;89(24): 241911. <https://doi.org/10.1063/1.2404938>

25. Zeng Y., Ning J., Zhang J., ... Wang D. Raman analysis of E2 (High) and A1 (LO) phonon to the stress-free GaN grown on sputtered AlN/graphene buffer layer. *Applied Sciences*. 2020;10(24): 8814. <https://doi.org/10.3390/app10248814>

26. Hushur A., Manghnani M. H., Narayan J. Raman studies of GaN/sapphire thin film heterostructures. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(5): 054317. <https://doi.org/10.1063/1.3213370>

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Шарофидинов Шукрилло Шамсидинович к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0354-5981>
shukrillo71@mail.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Еремеев Константин Александрович, студент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-9798-6642>
kjcncz2001@gmail.com

Юсупова Шаира Абдувалиевна, к. ф.-м. н., н. с. лаборатории мощных полупроводниковых приборов, отделение твердотельной электроники, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

sh.yusupova@mail.ioffe.ru

Кукушкин Сергей Арсеньевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах, Институт проблем машиноведения РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2024; одобрена после рецензирования 05.02.2024; принята к публикации 15.02.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12228>

Структурно-спектроскопические исследования эпитаксиально-доращиваемых контактных слоев GaN, n-GaN и n⁺-GaN

П. В. Середин¹✉, Д. Л. Голощапов¹, Д. Е. Костомаха¹, Я. А. Пешков¹, Н. С. Буйлов¹,
А. А. Гайворонская¹, А. М. Мизеров², С. Н. Тимошнев², М. С. Соболев², Е. В. Убыйвовк³,
В. И. Земляков⁴, П. П. Куцько⁵, П. Л. Пармон⁵

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

²ФГБУ ВОИ «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж. И. Алферова Российской академии наук»
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация

⁴ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»»,
Пл. Шокина, 1, г. Зеленоград, Москва 124498, Российская Федерация

⁵АО «Научно-исследовательский институт электронной техники»,
ул. Старых Большевиков, д.5, Воронеж 394033, Российская Федерация

Аннотация

В работе демонстрируется, что с использованием технологии молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) могут быть сформированы структурно-качественные эпитаксиально-доращиваемые контактные GaN, n-GaN и n⁺-GaN на виртуальных подложках GaN/c-Al₂O₃ в Ga-обогащенных условиях при относительно низких температурах роста ~700 °С.

Показано, что на начальной стадии роста контактных слоев происходит эффективная фильтрация дислокаций, прорастающих из буферного GaN слоя виртуальной подложки, сформированного методом MOCVD.

Выполненные на основе данных Рамановской микроспектроскопии расчёты величины остаточных напряжений указывают на высокое структурной качество GaN, n-GaN и n⁺-GaN контактных слоев независимо от уровня легирования кремнием.

Определенное с помощью метода передающей линии контактное сопротивление, приведенное к ширине площадки, для структуры с контактным слоем n⁺-GaN составило ~ 0.11 Ом·мм, а для n-GaN ~ 0.5 Ом·мм.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, контактные слои GaN, n-GaN и n⁺-GaN, виртуальная подложка, Рамановская микроспектроскопия

Источник финансирования: Исследования выполнены при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (грант № FZGU-2023-0006). Синтез контактных слоев GaN, n-GaN и n⁺-GaN проводился в рамках исполнения гранта Министерства науки и высшего образования РФ № FSRM-2023-0006.

Благодарности: Авторы благодарят В. В. Лундина, А. Е. Николаева (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия) и Iurii Kim (Aalto University School of Electrical Engineering, Finland) за предоставление темплейтов GaN/c-Al₂O₃ для МПЭ ПА синтеза контактных слоев.

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Голощапов Д. Л., Костомаха Д. Е., Пешков Я. А., Буйлов Н. С., Гайворонская А. А., Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Убыйвовк Е. В., Земляков В. И., Пармон П. Л., Куцько П. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Также авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ за использование оборудования: ПЭМ результаты, представленные в данной работе, получены с использованием оборудования МРЦ «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского государственного университета.

Исследования проведены с использованием оборудования Лаборатории нитрид-галлиевой и кремниевой электроники Воронежского государственного университета и Научно-исследовательского института электронной техники.

Для цитирования: Середин П. В., Голощапов Д. Л., Костомаха Д. Е., Пешков Я. А., Буйлов Н. С., Гайворонская А. А., Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Земляков В. И., Пармон П. Л., Куцько П. П. Структурно-спектроскопические исследования эпитаксиально-дорасчищаемых контактных слоев GaN, n-GaN и n+-GaN. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 526–535. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12228>

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Kostomakha D. E., Peshkov Y. A., Buylov N. S., Gaivoronskaya A. A., Mizerov A. M., Timoshnev S. N., Sobolev M. S., Ubyivovk E. V., Zemlyakov V. I., Parmon P. L., Kutsko P. P. Structural and spectroscopic studies of epitaxially overgrown GaN, n-GaN, and n+-GaN contact layers. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 526–535. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12228>

1. Введение

Нитриды третьей группы (АІІІN) являются полупроводниками третьего поколения, расширение диапазона применения которых активно изучается в последние десятилетия [1]. При этом ключевой проблемой создания жизнеспособных приборных технологических решений на основе АІІІN является выбор подложки для эпитаксиального синтеза и метода интеграции с ней [2–4]. Решёточно-согласованные подложки GaN зачастую являются коммерчески невыгодными несмотря на тот факт, что они позволяют синтезировать приборные гетероструктуры на основе GaN с лучшими характеристиками и кристаллическим качеством материала. Альтернативное решение данной проблемы может заключаться в использовании для формирования активных областей АІІІN гетероструктур виртуальных подложек (темплейтов) типа «GaN/подложка», в которых буферный слой уже синтезирован на коммерчески-доступной подложке (Si, SiC, sapphire) при помощи эпитаксиальных технологий. На текущий момент, для формирования темплейтов типа «GaN/подложка» в основном используются два метода: газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (MOCVD) и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) [3].

Вторым значимым вопросом при создании устройств на основе АІІІN является формирование омических контактов, которые не только обеспечивают связь между приборной структурой и схемой обработки сигнала, но и являются основой для дальнейшего улучшения производительности финальных приборов. Омический контакт металла и полупроводника должен быть не только совместимым, но и долговечным и температурно-стабильным [5] с учетом типа проводимости контактного слоя и технологических постопераций.

Формирование качественного омического контакта в приборах на основе широкозонных

АІІІN соединений является до сих пор неразрешенной проблемой [6]. Наличие дефектов в слоях АІІІN, склонность к окислению металлов в условиях высоких температур также может влиять на контактные свойства. По этой причине сегодня все более актуальными становятся исследования, направленные на снижение контактного сопротивления при формировании омических контактов к АІІІN гетероструктурам.

В настоящее время существует целый ряд технологических решений для снижения контактного сопротивления, среди которых использование мультислоев Ti/Al/X/Au [7]. Также показано, что формирование полностью заглубленных омических контактов на основе Ti дает хорошие значения удельного контактного сопротивления [6]. Однако наряду с традиционной технологией вжигаемых омических контактов [5] в настоящее время проводится широкий спектр исследований по созданию омических контактов без использования процедуры высокотемпературного отжига, так называемых, невжигаемых омических контактов [8–13]. В частности, в работах [10–13] показана потенциальная возможность формирования подобных контактов с относительно низким контактным сопротивлением при помощи эпитаксиального дорасчищения сильнолегированных кремнием контактных слоев n⁺-GaN с концентрацией электронов более 1·10¹⁹ см⁻³ методом МПЭ ПА.

Настоящая работа посвящена сравнительным исследованиям структурных, морфологических и электрических свойств нелегированных GaN и легированных кремнием n-GaN и n⁺-GaN контактных слоев, синтезированных методом МПЭ ПА на виртуальных подложках GaN/c-Al₂O₃, выращенных с использованием методики предэпитаксиальной очистки GaN поверхности подложек, разработанной авторами ранее и подробно описанной в [14]. Обзор литературы указыва-

ет на отсутствие исследований подобного рода, что подчеркивает актуальность данной работы.

2. Материалы и методы

В работе формирование контактных слоев GaN, n-GaN и n⁺-GaN производилось с помощью метода МПЭ ПА на установке промышленного типа Veeco Gen 200 [14]. Синтез осуществлялся на виртуальных подложках, которые представляли собой нелегированные слои GaN толщиной порядка 2.5 мкм, выращенные на сапфировых подложках с ориентацией (0001) методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) [18].

После MOCVD синтеза виртуальные подложки GaN/c-Al₂O₃ извлекались на атмосферу для проведения стандартных процедур подготовки для МПЭ ПА синтеза слоев, которые подробно описаны в работе [14].

Непосредственно перед началом МПЭ ПА роста контактных слоев, поверхности виртуальных подложек проходили процедуру очистки [14]. Первоначально предэпитаксиальная очистка виртуальных подложек производилась в ростовой камере установке МПЭ ПА в потоке активированных частиц азота при постепенном увеличении температуры подложки от $T_s = 400$ °C до $T_s = 600$ °C с последующей экспозицией поверхности подложки в потоке активированного азота при фиксированном значении $T_s = 600$ °C в течение 1 часа. После этого была осуществлена окончательная процедура очистки GaN поверхности, основанная на осаждении нескольких монослоев Ga на поверхность виртуальной подложки с последующей тепловой десорбцией осажденного Ga с поверхности. В настоящей работе использовалось пять периодов осаждения/десорбции галлия на GaN поверхности виртуальной подложки, нагретой до $T_s = 700$ °C, т. е. до температуры, при которой еще не наблюдается интенсивного разложения GaN, но при этом поток тепловой десорбции Ga из жидкой фазы составляет $F_{Ga}^{des} \sim 0.3$ мкм/ч [15]. В каждом цикле данного этапа осаждение атомов галлия обеспечивалось во время 10 секундной экспозиции GaN на поверхности виртуальной подложки в потоке галлия $F_{Ga} \sim 0.4$ мкм/ч, что соответствовало осаждению порядка одного монослоя Ga. После этого поток Ga перекрывался заслонкой на 10 секунд для термической десорбции осажденного галлия с GaN поверхности. При этом на протяжении всей процедуры адсорбции/десорбции галлия наблюдалась «линейчатая» картина диф-

ракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) с яркими и тонкими рефlekсами, характерными для относительно гладкой поверхности GaN.

Сразу после окончания предэпитаксиальной очистки поверхностей виртуальных подложек на них методом МПЭ ПА выращивались нелегированные (образец А) и легированные кремнием (образцы В и С) слои GaN с толщинами порядка 250 нм при постоянных значениях $T_s = 700$ °C, $F_{Ga} \sim 0.25$ мкм/ч, $F_N \sim 0.05$ мкм/ч и различными температурами кремниевого эффузионного источника $T_{si} = 1020$ -1110 °C. Общая схема образцов с контактными слоями GaN, n-GaN и n⁺-GaN представлена на рис. 1.

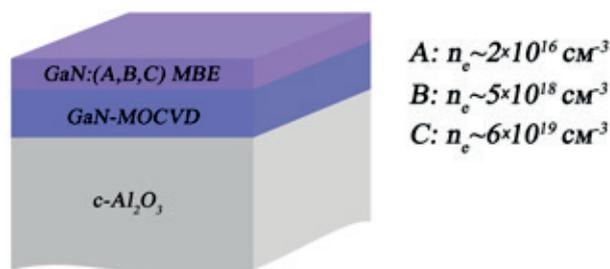


Рис. 1. Схематическое изображение гетероструктур с контактными слоями: образец А – GaN; образец В – n-GaN; образец С – n⁺-GaN

Для синтеза образцов А и С использовалась виртуальная подложка GaN/c-Al₂O₃ с точно ориентированной c-Al₂O₃(0001) подложкой, в то время как для создания образца В использована подложка c-Al₂O₃ с отклонением 0.5° от направления [0001].

Кристаллическая структура образцов исследовались с использованием высокоразрешающей рентгеновской дифракцией с привлечением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т с CuKα излучением и угловой воспроизводимостью ± 0.0001°.

Спектры комбинационного рассеяния получены с использованием Рамановского микроскопа RamMics 532 (EnSpectr, Москва, Россия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Сканирование осуществлялось с использованием 20х объектива, размер фокусного пятна ~ 8 мкм, мощность 30 мВт. Спектры комбинационного рассеяния были зарегистрированы в геометрии $z(xyz)$ в диапазоне 100–2000 см⁻¹ и спектральным разрешением 1 см⁻¹. Определение положения линий и значений полной ширины на половине высоты (FWHM) как для слоя GaN, так и для Al₂O₃ было выполнено на основе аппроксимации максимумов с использованием набора функций

Войта [16]. Обработка проводилась с использованием программного обеспечения OriginPro. Точное определение спектрального положения максимумов Рамановских линий обеспечивалось за счет измерения положения LO-моды калибровочной пластины Si. Калибровка выполнялась как перед, так и после каждого измерения образца с использованием $\times 20$ объектива.

Исследования качества поверхности и гетероинтерфейсов с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии (STEM) и высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (HAADF-STEM) проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200 FE с применением ускоряющего напряжения 200 кэВ.

Металлизация омических контактов формировалась на установке электроннолучевого напыления металлов Kurt J. Lesker AXXIS.

Электрофизические измерения выполнены в четырехзондовой конфигурации Ван-дер-Пау при комнатной температуре на измерительной установке Esoria HMS-3000.

Измерение контактных сопротивлений производилось по методу передающей линии (МПЛ).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характеристики эпитаксиальных слоев GaN, такие как структура и морфология поверхности, кристаллическое совершенство и плотность прорастающих дислокаций будут играть важную роль в определении характеристик гетероструктуры. Поэтому в первую очередь было проведено исследование поверхности и гетероинтерфейса.

Изображения поверхности и профиля контактных слоев GaN, полученных при различных уровнях легирования кремнием, представ-

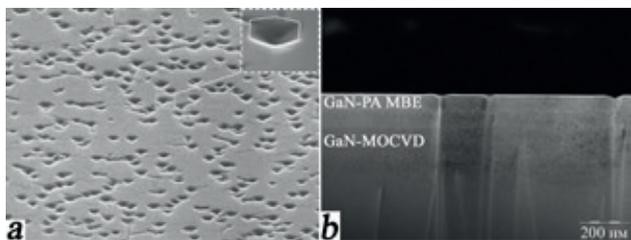


Рис. 2. Изображение образца С, в котором контактный n^+ -GaN слой был синтезирован методом МПЭ ПА на виртуальной подложке GaN/c- Al_2O_3 в Ga-обогащенных условиях роста: STEM изображение поверхности (а); (HAADF-STEM изображение гетероинтерфейса б)

лены на снимках STEM и HAADF-STEM (рис. 2.) Для всех образцов независимо от величины внедренной примеси наблюдается хорошая гладкая морфология поверхности с равномерно распределенными по поверхности ямками - V-дефектами, которые имеют характерную форму перевернутых гексагональных пирамидок (см. вкладку к рис. 2а). Эти ямки образованы низкоиндексными кристаллографическими плоскостями и наблюдаются при осаждении пленок нитридов на различных подложках [17,18].

Поскольку для формирования контактных слоев GaN, n -GaN и n^+ -GaN были использованы темплеты GaN/sapphire, то очевидно, что для гетеропары имеется существенное несоответствие как параметров кристаллических решеток, так и коэффициентов температурного расширения (16 и 34 % соответственно). Оба эти фактора приводят к появлению деформаций и градиентов распределения напряжений в толстом буферном слое GaN [19], и являются движущей силой для образования V-образных ямок в верхних контактных эпитаксиальных слоях.

Ранее было показано, что дно каждой ямки всегда связано с дефектом, в основе которого прорастающая дислокация (ПД), а плотность дефектов практически всегда эквивалентна плотности ПД [20]. Таким образом, формирование V-дефектов в верхних контактных слоях GaN, n -GaN и n^+ -GaN может быть объяснено как прорастанием дислокаций из виртуальной подложки, так и возникновением новых дислокаций на интерфейсе между поверхностью виртуальной подложки и контактным слоем GaN из-за недостаточно эффективной предэпитаксиальной очистки поверхности темплеты.

Для исследования эволюции прорастающих дислокаций при МПЭ ПА синтезе слоев GaN на темплетях GaN/c- Al_2O_3 были проведены исследования поперечного сечения одного из образцов с верхним контактным слоем n^+ -GaN методом просвечивающей электронной микроскопии в темном поле. На рис. 2б показано типичное HAADF-STEM-изображение границы раздела между GaN слоем виртуальной подложки и верхним контактным n^+ -GaN слоем, полученным МПЭ ПА.

Анализ результатов HAADF-STEM позволяет сделать вывод о фильтрации прорастающих дислокаций (ПД) в контактных слоях GaN, n -GaN и n^+ -GaN. Видно, что число прорастающих дислокаций в верхнем МПЭ ПА слое по сравнению с буферным нижним GaN слоем виртуальной

подложки GaN/c-Al₂O₃, выращенным методом MOCVD, уменьшено. Часть ПД отфильтровывается вблизи интерфейса с верхним контактным GaN слоем, но дислокации все еще присутствуют.

Наблюдаемый эффект фильтрации прорастающих дислокаций может быть обусловлен эволюцией морфологии поверхности контактного GaN слоя на начальной стадии МПЭ ПА синтеза на GaN поверхности виртуальной подложки. В частности, относительно низкие температуры подложки, использованные при МПЭ ПА синтезе GaN, могли приводить к формированию трёхмерных GaN островков нуклеации, которые достаточно быстро разрастались и коалесцировали в сплошной GaN слой с гладкой морфологией поверхности, как было показано в работе [21]. Вместе с тем, во время начальной стадии островкового МПЭ ПА роста GaN для ПД становится энергетически более выгодным их отклонение от первоначального вертикального направления распространения [22]. Энергетический выигрыш определяется за счет уменьшения энергии ПД, т. к. линия прорастающей дислокации становится короче при ее отклонении к грани островка по сравнению с энергией дислокации, распространяющейся в направлении роста GaN слоя.

Кроме того, исследования синтезированных образцов при помощи ТЕМ также показывают, что в контактных слоях GaN, n-GaN и n⁺-GaN не наблюдается образования дополнительных дефектов, которые могли появиться в результате недостаточно эффективной очистки поверхности GaN MOCVD слоя виртуальной подложки от

чужеродных атомов или из-за деградации поверхности, которая могла произойти в процессе предэпитаксиальной очистки. Это свидетельствует об эффективности использованного метода предэпитаксиальной очистки GaN поверхности виртуальной подложки.

Кристаллическая структура и качество эпитаксиальных гетероструктур изучены с использованием высокоразрешающей рентгеновской дифракции (XRD), которая может дать прямую информацию о влиянии примеси кремния на кристаллические свойства полупроводников AlInBV и AlInN [23,24]. На рис. 3 приведены результаты XRD измерений в широком интервале бреговских углов.

На XRD 2θ-сканах всех образцов присутствуют максимумы, которые принадлежат 0002 и 0004 отражениям GaN с вюрцитной решеткой. В то же время на всех сканах можно заметить слабоинтенсивные рефлексы, принадлежащие сапфировой подложке. Присутствие на XRD сканах дифракционных максимумов одной базальной серии свидетельствует о монокристаллическом состоянии эпитаксиальных GaN слоев.

Дополнительная структурная информация о свойствах контактных слоев GaN, n-GaN и n⁺-GaN была получена методом спектроскопии комбинационного рассеяния, которая позволяет изучить особенности кристаллической структуры тонких эпитаксиальных пленок и их перфектность в масштабе параметров кристаллической решетки [25]. Спектры комбинационного рассеяния от образцов демонстрируются на рис. 4. Представленные на рис. 4 спектры комбинационного рассеяния являются типичными для c -плоскости (0001) монокристалла GaN. В них наблюдаются максимумы около ~567 и 734 см⁻¹ (рис. 4а,б), которые в соответствии с теорией групп для GaN с вюрцитным типом кристаллической решетки, являются поперечными A₁(TO) и E₂^{high} фоновыми модами [26,27]. В то же время присутствующие в спектрах пики в области 415 см⁻¹, а также 750 см⁻¹ представляют типичные характеристические продольные оптические (LO) моды с симметрией A_{1g} и E_{1g} (LO) и принадлежащие сапфировой подложке [28].

Следует обратить внимание на еще одну спектральную особенность, наблюдаемую при комбинационном рассеянии для контактных слоев n-GaN и n⁺-GaN (образцы В и С, см вставку к рис. 4г). В области 465–500 см⁻¹ наблюдается низкоинтенсивное плечо, появление которого

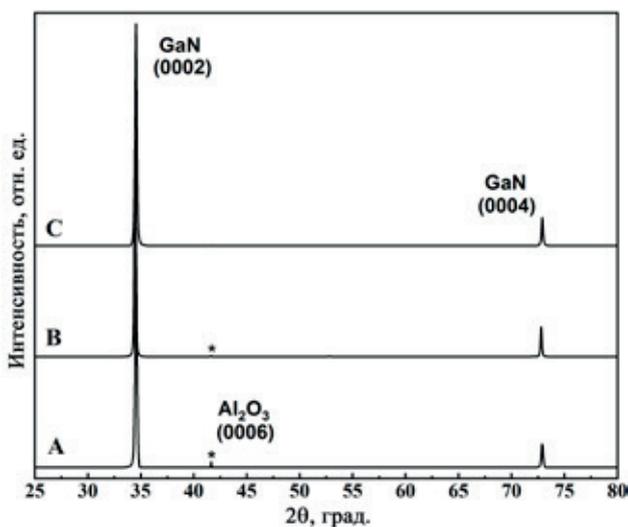


Рис. 3. XRD 2θ-сканы для образцов с контактными слоями GaN, n-GaN и n⁺-GaN. Рефлексы от подложки обозначены индексом*

пряжений в эпитаксиальных слоях в виду высокой чувствительности E_2^{high} к деформациям кристаллической решетки [31]. Для оценки величины остаточных биаксиальных напряжений в эпитаксиальных контактных слоях использовалась типичная формула:

$$\Delta\omega = k\sigma_{xx}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta\omega$ – Рамановский сдвиг частоты моды E_2^{high} GaN, σ_{xx} – величина остаточного двухосного напряжения в GaN эпитаксиальной пленке, k – коэффициент преобразования двухосного напряжения в Рамановский сдвиг. Значение коэффициента преобразования для E_2^{high} моды GaN составляет $4.3 \text{ (см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1})$ [32].

Результаты показывают, что величина остаточных напряжений в GaN контактном слое (образец А) находится на уровне $\sigma_{xx} \sim 0.1$ ГПа. Аналогичная малая величина $s_{xx} \sim 0.11$ ГПа наблюдается и для слоя n^+ -GaN (образец С), указывая на высокую степень релаксации напряжений. При этом полученный результат коррелирует известными данными об остаточной деформации в слоях GaN, легированных Si при росте на сапфировой подложке [33]. В то же время остаточные биаксиальные напряжения в слое n-GaN (для образца В) находится на более высоком уровне $\sigma_{xx} \sim 0.4$ ГПа, что вероятно является следствием использования при создании виртуальной подложки GaN/c-Al₂O₃ разориентированной сапфировой подложки (см. раздел Методы).

На последнем этапе исследований на поверхности образцов были сформированы омические контакты Ti/Al (20/100 нм) с помощью магнетронного распыления. После чего определялась подвижность, концентрация носителей и удельное сопротивление по Холловским измерения с использованием метода Ван-дер-Пау. Результаты представлены табл. 2.

Контактные площадки тестовой структуры омических контактов имели кольцевую геометрию с длинной внешней окружности 400 мкм. Использование такой топологии позволи-

ло проводить измерения контактного сопротивления без изоляции активных элементов [34]. В результате с помощью метода передающей линии (МПЛ) в соответствии с [35] удалось определить контактное сопротивление, приведенное к ширине площадки, которое для структуры с контактным слоем n^+ -GaN (образец С) составило ~ 0.11 Ом·мм, а для n-GaN (образец В) ~ 0.5 Ом·мм. Обе величины находятся в согласии с результатами метода Ван-дер-Пау (см. табл. 2).

Следует отметить, что для структуры с контактным слоем GaN (образец А) измерения Холловских характеристик оказалось затруднительным ввиду высоких значений удельного сопротивления ($\sim 1\cdot 10^4$ Ом·см), что может свидетельствовать о достаточной низкой собственной проводимости этого слоя.

4. Заключение

В работе демонстрируется, что с использованием технологии молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота могут быть созданы доращиваемые контактные GaN, n-GaN и n^+ -GaN слои к виртуальным подложкам GaN/c-Al₂O₃ в Ga-обогащенных условиях. При этом реализована эффективная фильтрация дислокаций, прорастающих из буферного GaN слоя виртуальной подложки, сформированного методом MOCVD.

Выполненные на основе данных Рамановской микроспектроскопии расчёты величины остаточных напряжений указывают на высокое структурной качество GaN, n-GaN и n^+ -GaN контактных слоев независимо от уровня легирования кремнием.

Определенное с помощью метода передающей линии контактное сопротивление, приведенное к ширине площадки, для структуры с контактным слоем n^+ -GaN составило ~ 0.11 Ом·мм, а для n-GaN ~ 0.5 Ом·мм.

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. Liu A.-C., Lai Y.-Y., Chen H.-C., Chiu A.-P., Kuo H.-C. A Brief overview of the rapid progress and

Таблица 2. Данные холловских измерений методом Ван-дер-Пау

Образец	Подвижность носителей, см ² /Вс	Концентрация носителей, см ⁻³	Удельное сопротивление Ом·см
А (GaN)	–	$2\cdot 10^{16}$	–
В (n-GaN)	265	$-5\cdot 10^{18}$	$4.7\cdot 10^{-2}$
С (n^+ -GaN)	105	$-6\cdot 10^{19}$	$1\cdot 10^{-2}$

proposed improvements in gallium nitride epitaxy and process for third-generation semiconductors with wide bandgap. *Micromachines*. 2023;14(4): 764. <https://doi.org/10.3390/mi14040764>

2. Elwaradi R., Mehta J., Ngo T. H., ... Cordier Y. Effects of GaN channel downscaling in AlGaIn–GaN high electron mobility transistor structures grown on AlN bulk substrate. *Journal of Applied Physics*. 2023;133(14): 145705. <https://doi.org/10.1063/5.0147048>

3. Zeng X., Wu Y., He G., Zhu W., Ding S., Zeng Z. High-pure AlN crystalline thin films deposited on GaN at low temperature by plasma-enhanced ALD. *Vacuum*. 2023;213: 112114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112114>

4. Yang L., Huang W., Wang D., ... Wang X. AlN/GaN HEMTs with f_{max} exceeding 300 GHz by using Ge-doped n+GaIn ohmic contacts. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;5(9): 4786–4791. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00555>

5. Wu C.-Y., Chao T.-S., Chou Y.-C. A high thermal stability ohmic contact for GaN-based devices. *Nanoscale Advances*. 2023;5(19): 5361–5366. <https://doi.org/10.1039/D3NA00491K>

6. Greco G., Iucolano F., Roccaforte F. Ohmic contacts to gallium nitride materials. *Applied Surface Science*. 2016;383: 324–345. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.016>

7. Liu Y. Recent research on ohmic contacts on GaN-based materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;738(1): 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/738/1/012007>

8. Ambacher O. Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998;31(20): 2653–2710. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/20/001>

9. Yue Y., Hu Z., Guo J., ... Xing H. InAlN/AlN/GaN HEMTs with regrown ohmic contacts and f_T of 370 GHz. *IEEE Electron Device Letters*. 2012;33(7): 988–990. <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2196751>

10. Hong S.J., Kim K. (Kevin). Low-resistance ohmic contacts for high-power GaN field-effect transistors obtained by selective area growth using plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2006;89(4): 042101. <https://doi.org/10.1063/1.2234566>

11. Zheng Z., Seo H., Pang L., Kim K. (Kevin). Non-alloyed ohmic contact of AlGaIn/GaN HEMTs by selective area growth of single-crystal n+–GaN using plasma assisted molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi (a)*. 2011;208(4): 951–954. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026557>

12. Guo J., Cao Y., Lian C., ... Xing H. (Grace). Metal-face InAlN/AlN/GaN high electron mobility transistors with regrown ohmic contacts by molecular beam epitaxy. *Physica Status Solidi (a)*. 2011;208(7): 1617–1619. <https://doi.org/10.1002/pssa.201001177>

13. Bo Song, Mingda Zhu, Zongyang Hu, ... Xing H.G. Ultralow-leakage AlGaIn/GaN high electron mobility transistors on Si with non-alloyed regrown ohmic contacts. *IEEE Electron Device Letters*. 2016;37(1): 16–19. <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2497252>

14. Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Никитина Е. В., ... Буравлев А. Д. Особенности МПЭ ПА синтеза слоев n+–GaN на виртуальных подложках GaN/c-Al₂O₃. *Физика и техника полупроводников*. 2019;53(9): 1212–1217. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.09.48126.09>

15. Brandt O., Yang H., Ploog K. H. Surface kinetics of zinc-blende (001) GaN. *Physical Review B*. 1996;54(7): 4432–4435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4432>

16. Wells R. J. Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 1999;62(1): 29–48. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00231-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00231-8)

17. Zsebök O., Thordson J. V., Andersson T. G. Surface morphology of MBE-grown GaN on GaAs(001) as function of the N/Ga-ratio. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. 1998;3: 1–11. <https://doi.org/10.1557/S1092578300000867>

18. Zsebök O., Thordson J. V., Gunnarsson J. R., Zhao Q. X., Ilver L., Andersson T. G. The effect of the first GaN monolayer on the nitridation damage of molecular beam epitaxy grown GaN on GaAs(001). *Journal of Applied Physics*. 2001;89(7): 3662–3667. <https://doi.org/10.1063/1.1345516>

19. Liao H., Wei T., Zong H., ... Hu X. Raman investigation on the surface carrier concentration of single GaN microrod grown by MOCVD. *Applied Surface Science*. 2019;489: 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.346>

20. Lee Y.-J., Kuo H.-C., Lu T.-C., ... Lin S.-Y. Study of GaN-based light-emitting diodes grown on chemical wet-etching-patterned sapphire substrate with V-shaped pits roughening surfaces. *Journal of Lightwave Technology*. 2008;26(11): 1455–1463. <https://doi.org/10.1109/JLT.2008.922151>

21. Seredin P. V., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Leiste H., Rinke M. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111). *Applied Surface Science*. 2019;47(6): 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>

22. Ruvimov S., Liliental-Weber Z., Washburn J., ... Weber E. R. Effect of N/Ga flux ratio in GaN buffer layer growth by MBE on (0001) sapphire on defect formation in the GaN main layer. *MRS Proceedings*. 1999;572: 295. <https://doi.org/10.1557/PROC-572-295>

23. Середин П. В., Терновая В. Е., Глотов А. В., ... Prutskij T. Рентгеноструктурные исследования гетероструктур на основе твердых растворов Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}:Si. *Физика твердого тела*. 2013;55(10):

2046–2049. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/1203>

24. Середин П. В., Глотов А. В., Леньшин А. С., ... Структура и оптические свойства гетероструктур на основе твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$, полученных методом МOCVD. *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(1): 23–31. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/26950>

25. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Zolotukhin D. S. Influence of por-Si sublayer on the features of heteroepitaxial growth and physical properties of In x Ga 1-x N/Si(111) heterostructures with nanocolumn morphology of thin film. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;104: 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.024>

26. Zeng Y., Ning J., Zhang J., ... Wang D. Raman analysis of E2 (High) and A1 (LO) phonon to the stress-free GaN grown on sputtered AlN/graphene buffer layer. *Applied Sciences*. 2020;10(24): 8814. <https://doi.org/10.3390/app10248814>

27. Davydov V. Yu., Kitaev Yu. E., Goncharuk I. N., ... Evarestov R. A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*. 1998;58(19): 12899–12907. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12899>

28. Behera S., Khare A. Characterization of sapphire (α -Al₂O₃) thin film fabricated by pulsed laser deposition. In: *13th International Conference on Fiber Optics and Photonics*. Kanpur: OSA; 2016; P1A.15. Available at: <https://org.optica.org/abstract.cfm?URI=Photonics-2016-P1A.15>

29. Terekhov V. A., Terukov E. I., Undalov Y. K., ... Trapeznikova I. N. Effect of plasma oxygen content on the size and content of silicon nanoclusters in amorphous SiOx films obtained with plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Symmetry*. 2023;15(9): 1800. <https://doi.org/10.3390/sym15091800>

30. Solonenko D., Gordan O. D., Le Lay G., Zahn D. R. T., Vogt P. Comprehensive Raman study of epitaxial silicene-related phases on Ag(111). *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017;8: 1357–1365. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.137>

31. Park A. H., Seo T. H., Chandramohan S., ... Suh E.-K. Efficient stress-relaxation in InGaN/GaN light-emitting diodes using carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2015;7(37): 15099–15105. <https://doi.org/10.1039/C5NR04239A>

32. Tripathy S., Chua S. J., Chen P., Miao Z. L. Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures grown on Si(111). *Journal of Applied Physics*. 2002;92(7): 3503–3510. <https://doi.org/10.1063/1.1502921>

33. Talwar D. N., Lin H.-H., Chuan Feng Z. Anisotropic optical phonons in MOCVD grown Si-doped GaN/sapphire epilayers. *Materials Science and Engineering: B*. 2020;260: 114615. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114615>

34. Klootwijk J. H., Timmering C. E. Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs In: *Proceedings of the 2004 International Conference on Microelectronic Test Structures (IEEE Cat. No.04CH37516)*. Awaji Yumebutai, Japan: IEEE; 2004; 247–252. Available at: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1309489/>

35. Egorkin V. I., Zemlyakov V. E., Nezhentsev A. V., Garmash V. I., Kalyuzhnyi N. A., Mintairov S. A. Investigation of alloyed ohmic contacts in epitaxial tellurium-doped gallium arsenide layers. *Russian Microelectronics*. 2018;47(6): 388–392. <https://doi.org/10.1134/S1063739718060045>

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>

goloshchapov@phys.vsu.ru

Костомaha Даниил Евгеньевич, аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

danilkostomaha@gmail.com

Пешков Ярослав Анатольевич, к. ф.-м. н., лаборант-исследователь, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0939-0466>

tangar77@mail.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>

buylov@phys.vsu.ru

Гайворонская Алиса Алексеевна, студент, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

alisa.a.gaivoronskaya@gmail.com

Мизеров Андрей Михайлович, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>

andreymizerov@rambler.ru

Тимошнев Сергей Николаевич, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9294-3342>

timoshnev@mail.ru

Соболев Максим Сергеевич, к. ф.-м. н., и. о. заведующего лабораторией наноэлектроники, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

sobolevsm@gmail.com

Убийвовк Евгений Викторович, к. ф.-м. н., с. н. с., исследовательская лаборатория механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

<https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>

ubyivovk@gmail.com

Земляков Валерий Евгеньевич, к. т. н., в. н. с., лаборатория элементной базы наноэлектроники, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5681-9603>

vzml@rambler.ru

Куцько Павел Павлович, к. т. н., генеральный директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

kutsko@niiet.ru

Пармон Павел Леонидович, директор по качеству, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

p.parmon@niiet.ru

Поступила в редакцию 26.02.2024; одобрена после рецензирования 26.04.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

Нанокристаллические пленки на основе хромитов иттрия и лантана YCrO_3 и LaCrO_3 , допированных ионами стронция Sr^{2+} как основа полупроводниковых газовых сенсоров

М. А. Якимчук✉, Е. С. Елисеева, В. Ф. Кострюков

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

Аннотация

Легко получаемые наноструктурированные вещества представляют особый интерес для применения в качестве газочувствительных сенсоров. Поэтому одной из важнейших научных проблем является поиск новых составов и усовершенствование применяемых материалов. Целью данной работы было создание тонкопленочных материалов на основе нанопорошков хромитов иттрия и лантана YCrO_3 и LaCrO_3 , допированных ионами стронция, и выявление их газочувствительных свойств.

Синтез нанопорошков проводился золь-гель методом для LaCrO_3 и цитратным методом для YCrO_3 . Допированные порошки были получены теми же методами синтеза, что и исходные образцы. Был определен фазовый и элементный состав полученных образцов, по результатам которых выяснено, что реальный состав нанопорошков близок к номинальному. Проведены эксперименты по установлению газочувствительных свойств путем измерения удельного поверхностного сопротивления полученных образцов к содержанию угарного газа CO с концентрацией 50 ppm.

Установлено, что полученные образцы обладают *n*-типом проводимости и характеризуются откликом на присутствие угарного газа. Нанопленки на основе хромита иттрия обладают лучшим газочувствительным откликом, по сравнению с LaCrO_3 . Максимальным значением характеризуется $\text{Y}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$, имеющий газочувствительный отклик 2.83 при температуре 200 °С.

Ключевые слова: полупроводники, газочувствительность, хромит иттрия, хромит лантана, допирование, нанопленки, нанопорошки

Благодарности: Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Якимчук М. А., Елисеева Е. С., Кострюков В. Ф. Нанокристаллические пленки на основе хромитов иттрия и лантана YCrO_3 и LaCrO_3 , допированных ионами стронция Sr^{2+} как основа полупроводниковых газовых сенсоров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 536–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

For citation: Yakimchuk M. A., Eliseeva E. S., Kostryukov V. F. Nanocrystalline films based on yttrium and lanthanum chromites YCrO_3 and doped with strontium ions Sr^{2+} as the basis of semiconductor gas sensors. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 536–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

✉ Якимчук Милена Алексеевна, e-mail: yakimchuk.720.46@gmail.com

© Якимчук М. А., Елисеева Е. С., Кострюков В. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Обеспечение безопасности на производстве является одной из главных проблем на сегодняшний день. Выделяющиеся ядовитые газы требуют незамедлительного детектирования для последующей своевременной ликвидации. В связи с этим используются газочувствительные датчики; реализуются поиски новых, современных составов материалов, которые позволяют детектировать малые концентрации газов за короткое время.

В настоящее время широко распространены газовые датчики на основе полупроводников *n*-типа. Наиболее значительный прогресс в этом направлении был достигнут при разработке газочувствительных транзисторов, устройств с барьером Шоттки и полупроводниковых газочувствительных резисторов. [1]. Сенсорным откликом обладают все полупроводники электронного типа проводимости, но распространены широкозонные полупроводники. К таким относятся SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , характеризующиеся наиболее высокой газовой чувствительностью. Важными физико-химическими свойствами этих материалов являются электронный тип проводимости, прозрачность в широком диапазоне спектра электромагнитного излучения и высокая реакционная способность поверхности [2–7].

Потребность в селективности детекторов приводит к поиску более сложных структурных соединений, одним из которых являются перовскит – орторомбическая структура пространственной группы *Pbmn* с общей формулой ABO_3 . Существует широкое разнообразие газосенсоров со структурой перовскита способных детектировать различные газы и легколетучие соединения.

Одним из распространенных материалов является композит оксида железа и оксида лантана типа перовскита LaFeO_3 . Он обладает как высокой ионной, так и электронной проводимостью при высоких температурах и пригоден для детектирования таких газов, как бутан, пропан, пропилен, бутилены, этилен, метан, формальдегид, углекислый газ CO_2 [8–10].

Помимо феррита лантана активно используется и его близкий аналог – кобальтит лантана, который проявляет удовлетворительные сенсорные свойства на такие газы-восстановители, как угарный газ и пары аммиака [11].

Альтернативными газовыми сенсорами со структурой перовскита являются хромиты переходных металлов. Основное их достоинст-

во – способность детектировать неорганические газы – оксид и диоксид углерода, оксид азота (II) [12, 13]. Детектирование газов происходит при несколько больших концентрациях газов, чем при использовании газового датчика на основе феррита лантана. Время отклика и время восстановления составляет до 3 минут, однако при большей концентрации исследуемого газа. Хромиты также являются перспективными благодаря низкой стоимости, селективности для конкретных газов и механической прочности, хотя рабочие температуры датчиков также остаются высокими [14–16]. Основным методом синтеза таких материалов остается, благодаря своей простоте и экономичности, золь-гель метод [17–19].

Дальнейшие разработки по газочувствительным датчикам на основе хромитов направлены на понижение рабочих температур и концентраций газов, необходимых для обнаружения. Целью данной работы было создание нанокристаллических пленок на основе нанопорошков хромитов иттрия и лантана, допированных ионами стронция, а также выявление их газочувствительных свойств на угарный газ в зависимости от содержания допанта.

2. Экспериментальная часть

Допированные нанопорошки хромита лантана были получены золь-гель методом. В работе применялась методика, используемая в нашей лаборатории для синтеза ферритов [20], и адаптированная для хромита лантана. В кипящую воду при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки добавляли смесь растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, исходя из их стехиометрических соотношений для получения LaCrO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$. Полученные растворы кипятили в течение 5 минут. Затем при перемешивании по каплям через делительную воронку добавили аммиачную воду, взятую в количестве достаточном для полного осаждения катионов, исходя из стехиометрического соотношения реагентов. Растворы перемешивали еще в течение 5 минут. Полученные осадки отделяли на вакуумном фильтре и высушивали в течение нескольких суток до постоянных масс при комнатной температуре. Конечные нанопорошки были получены путем термообработки обезвоженных осадков в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) при температуре 950 °C в течение 1 часа.

Для получения хромита иттрия (с допантом и без) был использован цитратный метод. Ме-

тодика также была аналогична методике синтеза феррита иттрия [21] и адаптирована для хромита. В дистиллированной воде растворяли $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в стехиометрическом соотношении. Растворы нагревали для лучшего растворения солей, а затем охлаждали. Далее при перемешивании по каплям добавляли рассчитанное количество аммиака до образования осадков. После добавления лимонной кислоты вновь нагревали до растворения осадка. Далее растворы полностью выпаривали и сжигали до образования пепла. Полученные порошки отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) при температуре 950 °C в течение 1 часа.

Далее для исследования газочувствительных свойств на основе синтезированных порошков были изготовлены тонкие пленки. Для этого они были диспергированы в этиловом спирте с добавлением в качестве поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) до образования пасты. Затем методом *spin-coating* (установка SpinNXG-P1H) паста наносилась на токопроводящий элемент (кремниевую пластину). После чего, для удаления органического компонента, проводился отжиг в течение 1 часа при температуре 100 °C. Режим нанесения обеспечивал фиксированную толщину пленки 150 ± 5 % нм. Описанная методика является авторской разработкой.

Фазовый состав нанопорошков определяли на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA ($CuK\alpha$ излучение, $\lambda = 0.154$ нм), включающем компьютер, снабженный программным обеспечением для автоматической съемки и обработки дифрактограмм. Начальный угол съемки составляет $2\theta = 10^\circ$, конечный - $2\theta = 70^\circ$, шаг = 0.02. Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась с помощью базы данных JCPDS PCPDFWIN [22]. Элементный состав полученных порошков в данной работе исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа [23] на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker. Удельное поверхностное сопротивление полученных тонких пленок исследовали методом Ван дер Пау на установке ЦИУС-4. Измерение удельного поверхностного сопротивления образцов, необходимого для установления газочувствительных свойств, осуществлялось на воздухе, а также в присутствии исследуемого газа (CO) с концентрацией 50 ppm. Методика была аналогичной описанной в [24]. Требуемая

концентрация угарного газа достигалась путем разбавления аттестованной газовой смеси сухим синтетическим воздухом. Измерения проводились в стационарной системе. Электрические контакты к тонким пленкам, расположенные по вершинам квадрата, состояли из карбида вольфрама с диаметром 0.5 мм. Расстояния между контактами составляли 1 мм. Нагревание производили со скоростью 1 °C/мин. В процессе эксперимента контроль температуры осуществлялся непрерывно. Для этого использовали термопару хромель-копель. Величину сенсорного сигнала определяли, как отношение удельного поверхностного сопротивления в воздухе к удельному поверхностному сопротивлению образцов в присутствии угарного газа [25]:

$$S_r = R_r / R_b,$$

где S_r – сенсорный сигнал, R_b – удельное поверхностное сопротивление пленок на воздухе, R_r – удельное поверхностное сопротивление пленок в присутствии газа-восстановителя.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для подтверждения ожидаемого состава был определен фазовый состав нанопорошков методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1 и 2. По результатам рентгеновской дифрактометрии образец $LaCrO_3$, синтезированный золь-гель методом, состоял из одной фазы – орторомбического хромита лантана. Образец $YCrO_3$, полученный цитратным методом, имел одну фазу хромита иттрия. Примесных фаз не обнаружено.

Согласно данным РФА, образцы $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$, $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, $Y_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$ и $Y_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ характеризуются наличием единственной фазы – $YCrO_3$ и $LaCrO_3$ соответственно. Наблюдается сдвиг пиков по сравнению с исходными фазами и уменьшение межплоскостных расстояний элементарной ячейки, что говорит об успешном встраивании ионов стронция в кристаллические решетки хромита иттрия и хромита лантана. Увеличение сдвигов и уменьшение межплоскостных расстояний элементарных ячеек для допированных образцов хромита иттрия коррелирует с процентным содержанием ионов стронция.

Размер полученных частиц был определен по области когерентного рассеяния с помощью формулы Дебая–Шеррера и составил 25–27 нм для иттрий замещенных хромитов и 11–22 нм для лантан замещенных хромитов.

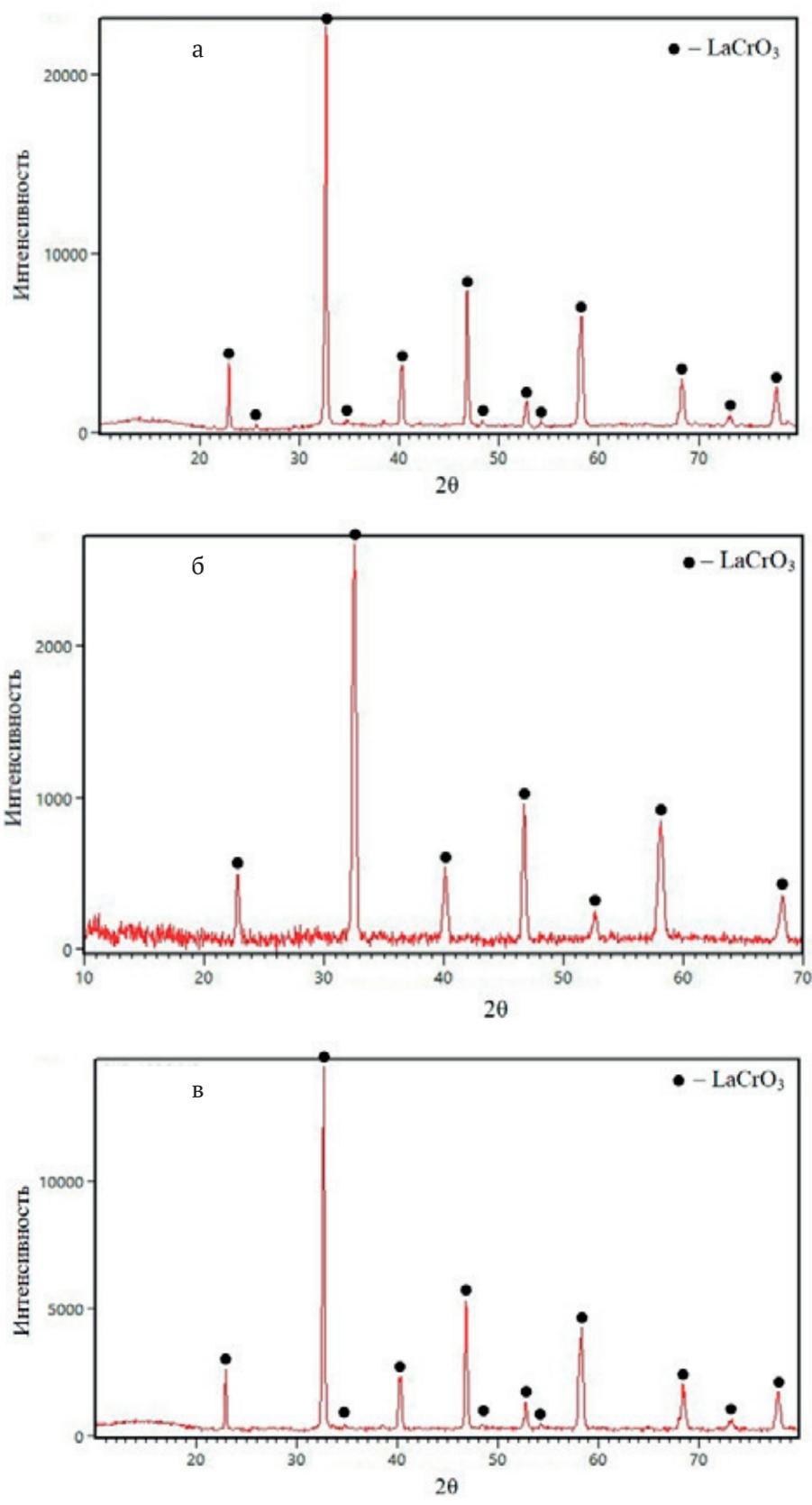


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а) LaCrO_3 ; б) $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$; в) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$

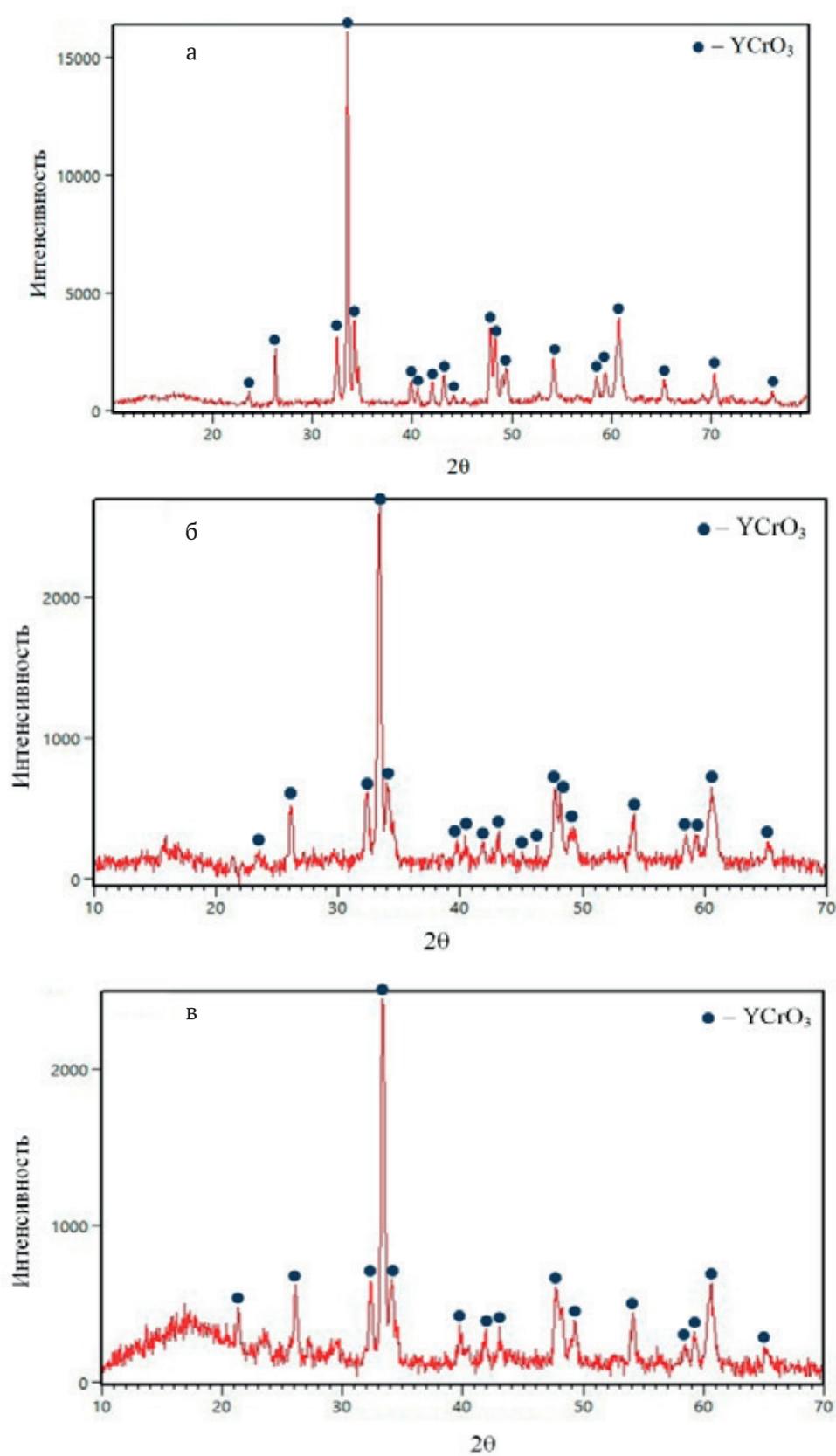


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы: а) YCrO_3 ; б) $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$; в) $\text{Y}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$

3.2. Локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА)

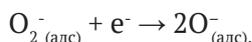
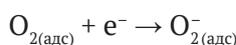
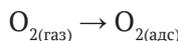
Элементный состав нанопорошков исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Данные ЛРСМА подтверждают включение стронция в решетку $LaCrO_3$ и $YCrO_3$. По результатам видно, что реальный состав наночастиц близок к их номинальному составу. Однако стоит отметить недостаток кислорода во всех образцах по сравнению с ожидаемым составом, что является следствием образования кислородных вакансий в процессе синтеза и должно благоприятно сказаться на газочувствительных свойствах, особенно для феррита иттрия.

3.3. Измерение удельного поверхностного сопротивления методом Ван дер Пау

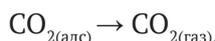
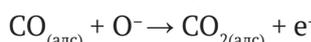
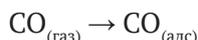
По результатам измерения удельного поверхностного сопротивления выявлено, что хромит иттрия реагирует на присутствие газа CO в концентрации 50 ppm, что представлено на рис. 3. По рис. 4 видно, что для образцов хромита лантана также наблюдается отклик, однако по сравнению с хромитом иттрия кривые сопротивления имеют более плавный характер.

Сопротивление тонких пленок хромитов иттрия при температуре от 20 до 200 °C и образцов хромита лантана от 20 до 180 °C при наличии угарного газа резко падает, что связано с взаимодействием адсорбированных молекул CO с адсорбированным на поверхности пленки кислородом воздуха. При этом протекают следующие взаимодействия:

с участием кислорода:



с участием детектируемого газа (CO):



Высвобождающиеся электроны являются электронами проводимости, повышение их концентрации и приводит к наблюдаемому понижению удельного поверхностного сопротивления. Что, в свою очередь, свидетельствует об электронном типе проводимости образцов, обусловленном, по всей видимости, вакансиями в анионной подрешетке, наличие которых следует из данных ЛРСМА.

На рис. 5 представлены графики зависимости газочувствительного отклика от температуры, которые свидетельствуют о восприимчивости датчиков на основе $YCrO_3$ и $LaCrO_3$ к исследуемому газу. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость сенсорного сигнала от степени допирования. С увеличением содержания стронция сенсорный сигнал возрастает.

При комнатной температуре чувствительность датчиков в присутствии угарного газа практически отсутствует. При увеличении температуры происходит адсорбция CO на поверхности образцов. Электроны переходят от адсорбированных молекул в приповерхностный слой,

Таблица 1. Результаты элементного анализа порошка $LaCrO_3$, $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$, $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, синтезированного золь-гель методом

Номинальный состав наночастиц	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов
	La	Sr	Cr	O	
$LaCrO_3$	19.41	0	20.28	60.31	$La_{0.96}CrO_{2.97}$
$La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$	19.11	1.01	20.31	59.57	$La_{0.94}Sr_{0.05}CrO_{2.93}$
$La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$	18.26	2.04	20.42	59.28	$La_{0.89}Sr_{0.1}CrO_{2.9}$

Таблица 2. Результаты элементного анализа порошка $YCrO_3$, $Y_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$, $Y_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, полученного цитратным методом

Номинальный состав наночастиц	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов
	Y	Sr	Cr	O	
$YCrO_3$	20.03	0	20.78	59.19	$Y_{0.96}CrO_{2.85}$
$Y_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$	19.84	0.98	20.74	58.44	$Y_{0.96}Sr_{0.047}CrO_{2.82}$
$Y_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$	19.53	1.97	20.66	57.84	$Y_{0.95}Sr_{0.095}CrO_{2.8}$

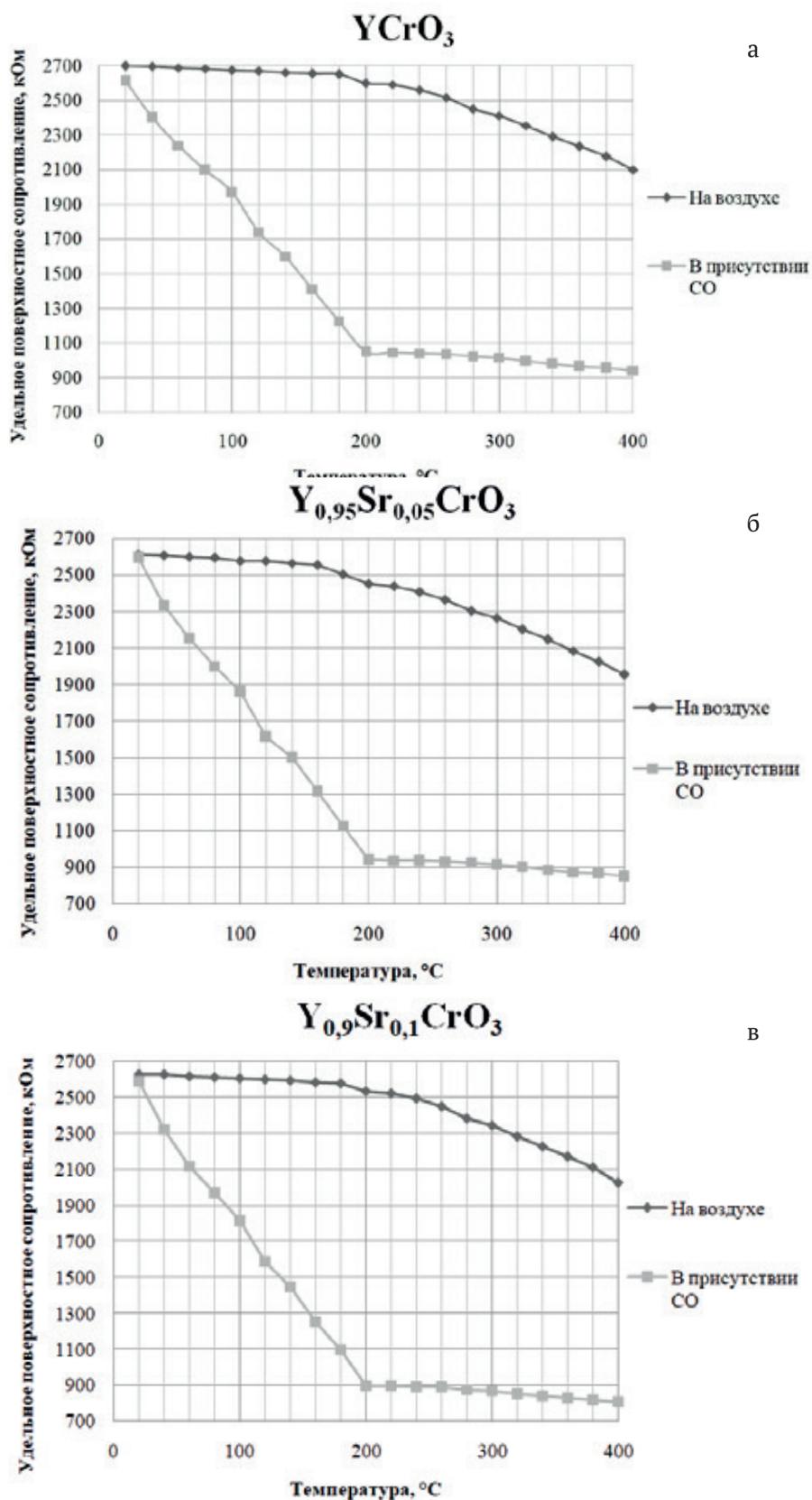


Рис. 3. Зависимость удельного поверхностного сопротивления от температуры на воздухе и в присутствии CO для: а) $YCrO_3$; б) $Y_{0,95}Sr_{0,05}CrO_3$; в) $Y_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$

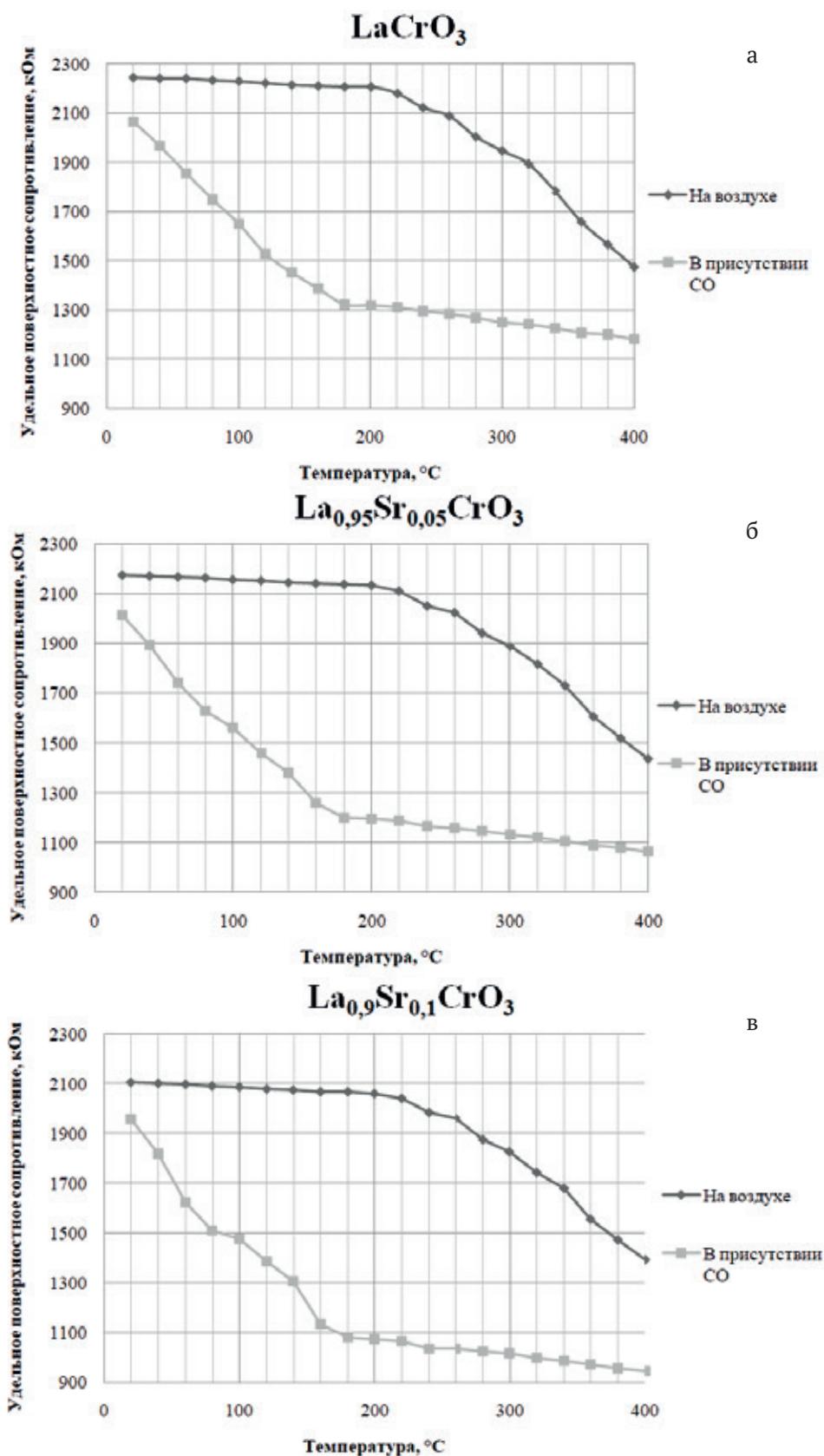


Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного сопротивления от температуры на воздухе и в присутствии CO для: а) $LaCrO_3$; б) $La_{0,95}Sr_{0,05}CrO_3$; в) $La_{0,9}Sr_{0,1}CrO_3$

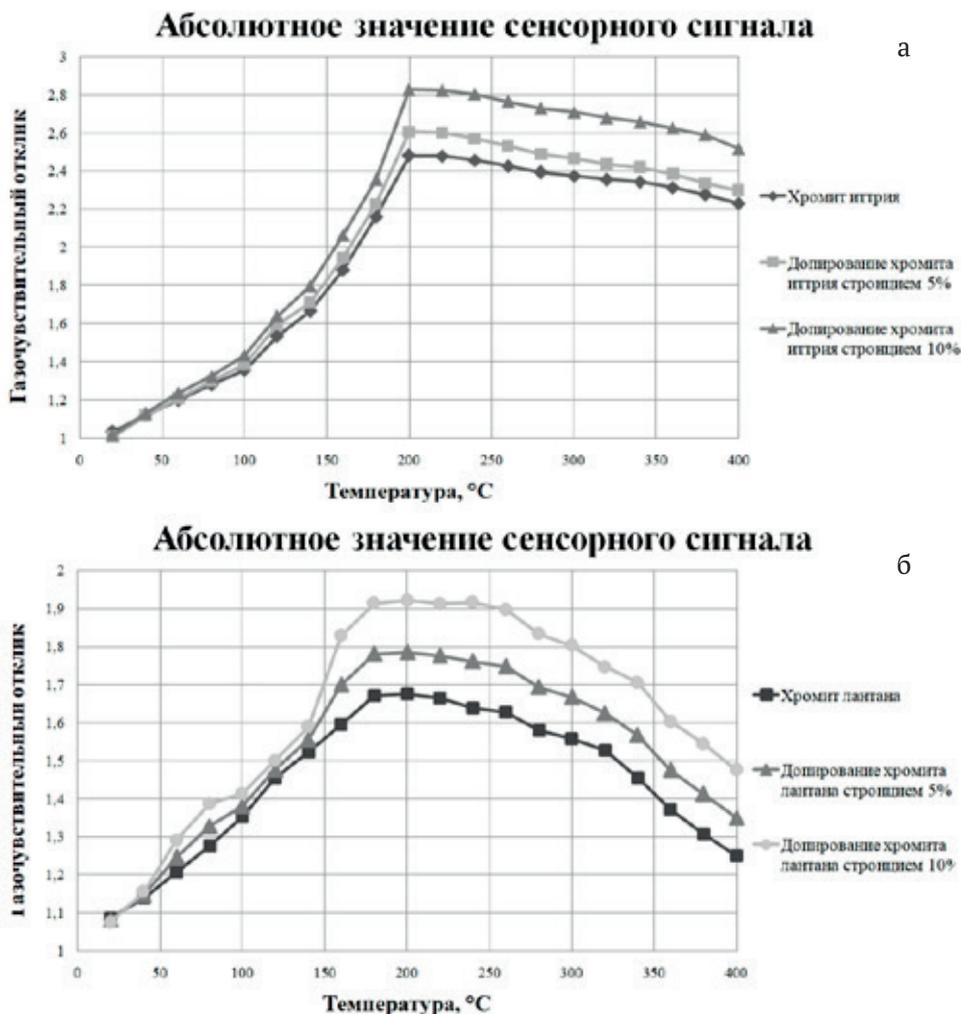


Рис. 5. Газочувствительный отклик в зависимости от температуры для: а) $YCrO_3$; б) $LaCrO_3$

в связи с чем уменьшается удельное поверхностное сопротивление наноматериалов. Максимальное значение сенсорного отклика газочувствительных тонких пленок достигается при температуре 200 °С для хромитов иттрия и достигает 2,82 для образца с максимальным содержанием допанта. Для хромитов же лантана ярко выраженный максимум отсутствует, и практически одинаковое значение сенсорного сигнала (1,92) сохраняется в интервале температур 180-240 °С, что особенно ярко выражено для образца с максимальным содержанием допанта. Образцы $YCrO_3$, $Y_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$, $Y_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$, $LaCrO_3$, $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$ и $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ имеют тенденцию к линейному снижению сопротивления, что объясняется десорбцией молекул угарного газа с увеличением температуры, следовательно, разрывом связей между молекулами газа и поверхностными атомами образцов. При увеличении содержания стронция детектируются меньшие

значения сопротивления, а также увеличивается разница между сопротивлением в воздухе и в исследуемом газе.

Полученные значения сенсорного сигнала превосходят аналогичные результаты, известные из литературы, как для собственно хромита лантана [17], так и для аналогичного ему кобальтита лантана [11]. При этом необходимо отметить, что в сравнении с работой [17] такой результат достигнут одновременно со снижением концентрации детектируемого газа при сопоставимой температуре. В случае же кобальтита иттрия превосходящее значение сенсорного сигнала достигнуто при существенно большей температуре (200 °С вместо 100 °С).

4. Заключение

Золь-гель и цитратным методами были получены тонкие пленки на основе синтезированных нанопорошков $YCrO_3$ и $LaCrO_3$, а также до-

пированные Sr в количестве 5 и 10 ат. %. Синтезированные образцы являются однофазными и показывают хорошее соответствие реального и номинального составов. С помощью метода Ван дер Пау была задетектирована хорошая газовая чувствительность в присутствии угарного газа в концентрации 50 ppm. Установлена зависимость сенсорного сигнала от содержания допанта. Максимальное значение сенсорного сигнала 2,82 соответствует образцу $\text{Y}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ при температуре 200 °C.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Ranga R., Kumar A., Kumari P., Singh P., Madaan V., Kumar K. Ferrite application as an electrochemical sensor: A review. *Materials Characterization*. 2021;178: 111269. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111269>
2. Uma S., Shobana M. K. Metal oxide semiconductor gas sensors in clinical diagnosis and environmental monitoring. *Sensors and Actuators: A. Physical*. 2023;349: 114044. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.114044>
3. Masuda Y. Recent advances in SnO_2 nanostructure based gas sensors. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2022;1(2): 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131876>
4. Chen Y., Li H., Huang D., ... Han G. Highly sensitive and selective acetone gas sensors based on modified ZnO nanomaterials. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022;43(4): 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106807>
5. Petrov V. V., Bayan E. M. Investigation of rapid gas-sensitive properties degradation of ZnO-SnO_2 . *Chemosensors*. 2020;8: 1-13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020040>
6. Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., ... Домашевская Э. П. Особенности резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>
7. Румянцева М. Н., Иванов В. К., Шапорев А. С., ... Гаськов А. М. Микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллического оксида индия, полученного с использованием гидротермальной обработки <https://elibrary.ru/item.asp?id=13615547>. *Журнал неорганической химии*. 2009;54(2): 195–203. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11685201>
8. Yadav A. K., Singh R. K., Singha P. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;229: 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.066>
9. Hu J., Chen X., Zhang Y. Batch fabrication of formaldehyde sensors based on LaFeO_3 thin film with ppb-level detection limit. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2021;349: 130738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130738>
10. Qina J., Cui Z., Yanga X., Zhua S., Li Z., Lianga Y. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous LaFeO_3 with enhanced methanol gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;209: 706–713. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.046>
11. Чумакова В. Т., Марикуца А. В., Румянцева М. Н. Нанокристаллический кобальтит лантана как материал для газовых сенсоров. *Журнал прикладной химии*. 2021;94(12): 1390–1398. <https://doi.org/10.31857/S0044461821120057>
12. Tiwari S., Saleem M. Varshney M., Mishra A., Varshney D. Structural, optical and magnetic studies of YCrO_3 perovskites. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;546: 67–72. <https://doi.org/10.1063/1.5122339>
13. Kadu A. V., Bodade A. B., Bodade A. B., Chaudhari G. N. Structural characterization of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ thick films for H_2S gas sensors. *Journal of Sensor Technology*. 2012;2: 13–18. <https://doi.org/10.4236/jst.2012.21003>
14. Khetre S. M., Chopade A. U., Khilare C. J., Jadhav H. V., Jagadale P. N., Bamane S. R. Electrical and dielectric properties of nanocrystalline LaCrO_3 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013;24: 4361–4366. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1411-z>
15. Matulkova I., Holec P., Pacakova B., ... Vejpravova J. On preparation of nanocrystalline chromites by co-precipitation and autocombustion methods. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2015;195: 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.01.011>
16. Rao V., Rajamani M., Ranjith R., David A., Prellier W. Local structural distortion and interrelated phonon mode studies in yttrium chromite. *Materials Research Society*. 2017;32(8): 1541–1547. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.5>
17. Prashant B. K., Kailas H. K., Uday G. D., Umesh J. T., Sachin G. S. Fabrication of thin film sensors by spin coating using sol-gel LaCrO_3 perovskite material modified with transition metals for sensing environmental pollutants, greenhouse gases and relative humidity. *Environmental Challenges*. 2021;3: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100043>

18. Chadli I., Omari M., Abu Dalo M., Albiss B. Preparation by sol-gel method and characterization of Zn-doped $LaCrO_3$ perovskite. *Journal of Sol-Gel Sci Technol.* 2016;80: 598–605. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4170-5>
19. Zarrin N., Husain S., Khan W., Manzoor S. Sol-gel derived cobalt doped $LaCrO_3$: Structure and physical properties. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019;784(5): 541–555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.018>
20. Nguyen A. T., Tran H. L. T., Nguyen Ph. U. T.,... Nguyen T. L. Sol-gel synthesis and the investigation of the properties of nanocrystalline holmium orthoferrite. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2020;11(6): 698–704. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-698-704>
21. Миттова И. Я., Перов Н. С., Алехина Ю. А.,... Сладкопевцев Б. В. Размер и магнитные характеристики нанокристаллов $YFeO_3$. *Неорганические материалы.* 2022;58(4): 283–289. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030113>
22. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval. Display program for Accessing the ICDD PDF. 2 Data base, Internation Centre for Diffraction Data. 1997.
23. Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И., Филатов А. М., Ульяненок А. Г. *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.* М.: Техносфера; 2009. 208 с.
24. Kostyukov V. F., Parshina A. S., Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya. Thin films on the surface of GaAs, obtained by chemically stimulated thermal oxidation, as materials for gas sensors. *Coatings (MDPI).* 2022;12(12): 1819–1828. <https://doi.org/10.3390/coatings12121819>
25. Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С. Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций $PbO + Y_2O_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

Информация об авторах

Якимчук Милена Алексеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). yakimchuk.720.46@gmail.com

Елисеева Евгения Сергеевна, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронежский государственный университет). eliseewa.zhenya@yandex.ru

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронежский государственный университет).

<https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>
vc@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024; одобрена после рецензирования 02.08.2024; принята к публикации 15.07.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.216.1+678.746.222+549.731.1+683.531.19+621.318.1+620.187+537.874

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>**Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования**Р. П. Якупов¹, В. Ю. Бузько^{1,2,3}, С. Н. Иванин^{1,3✉}, М. В. Папезжук¹¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация³ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина»,
ул. Калинина 13, Краснодар, 350044, Российская Федерация**Аннотация**

Композитные материалы с магнитным наполнителем играют важную роль в ряде отраслей от функциональных покрытий в электронике до радиопоглощающих, радиозранирующих материалов. Важной особенностью является подбор магнитного наноразмерного наполнителя, не приводящего к усиленной деградации полимерного связующего, и подбор полимера, обеспечивающего атмосферостойкость нанокомпозитного материала. В данной работе исследованы композитные образцы микро- и нановолокон на основе изготовленных частиц наноразмерного магнетита (Fe_3O_4) в качестве радиопоглощающего дешевого материала.

Магнитные полимерно-диэлектрические волокна полистирол- Fe_3O_4 были получены методом электроформования. Анализ рентгенограммы показал, что синтезированные наночастицы Fe_3O_4 имеют кубическую структуру пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 8.422 \pm 0.026$ Å. Анализ спектра ферромагнитного резонанса показал ферромагнитную природу полученных наночастиц магнетита. Показано, что при изготовлении композитных волокон методом электроформования в состав формовочного раствора может быть включена дисперсия порошка наноразмерного магнетита, что в результате процесса электроформования позволяет получить магнитные композитные микро- и нановолокна. Средний размер включенных частиц магнетита составил 15 ± 3 нм. Полученный нетканый магнитный материал преимущественно состоит из волокон двух типов со средним диаметром 680 ± 280 нм и более крупных ассоциированных волокон диаметром 1500 ± 300 нм. По определенной частотной зависимости величины потерь при отражении RL в диапазоне частот 15 МГц – 7.0 ГГц синтезированный волокнистый материал можно рассматривать в качестве эффективного радиопоглощающего материала.

Ключевые слова: наноразмерный магнетит, электроформование, композитное волокно, структурные характеристики, магнитные материалы, радиопоглощение

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства Образования и Науки РФ (проект госзадания FZEN-2023-0006).

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и лазерного гранулометрического анализа выполнены на оборудовании ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова.

Для цитирования: Якупов Р. П., Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Папезжук М. В. Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 547–557. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

For citation: Yakupov R. P., Buzko V. Yu., Ivanin S. N., Papezhuk M. V. Preparation of composite micro-nanofibers based on nano-sized magnetite by electrospinning. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 547–557. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

✉ Иванин Сергей Николаевич, e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

© Якупов Р. П., Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Папезжук М. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Разнообразное применение магнитных наноразмерных частицы или материалов широко исследуются учеными и исследователями по всему миру для различных промышленных, технических, конструкционных, биомедицинских приложений. Такой интерес вызван благодаря исключительным физическим и химическим свойствам наноразмерных объектов, таких как большая удельная площадь поверхности, малый размер, функционализация поверхности, магнетизм. Магнитные наночастицы обычно состоят из чистых металлов (Fe, Co, Ni), металлических сплавов (CoPt, FePt) оксидов металлов или ферритов [1]. В последнее десятилетие к магнитным наночастицам появился огромный интерес благодаря их применению в таких специализированных областях, как медицина: адресная доставка лекарств в качестве носителя [2, 3], терапия рака [4, 5], биосенсоры [6, 7], контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии [8–10]; радиопоглощающие и радиозащитные материалы электромагнитного излучения [11–14], наполнители композитных материалов для FDM печати [15, 16], создание магнитореологических жидкостей для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы [17], магнитные чернила [18] и т. д. Особый интерес представляют магнитные наночастицы магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19].

Наноразмерный Fe_3O_4 является дешевым эффективным магнитным, радиопоглощающим и радиозащитным наноматериалом с комбинацией уникальных магнитных, оптических и фотокаталитических свойств [20–23]. Особый интерес представляют композитные волокнистые материалы на основе Fe_3O_4 в связи с разработкой новых материалов с магнитными и проводящими свойствами [24–26]. В [27] авторы получали композитные волокна методом электроформования на основе волокнообразующей системы полиакрилонитрил/ДМСО с включением наночастиц магнетита, в работе [28] авторы исследовали влияние концентрации наночастиц магнетита в коллоидном растворе на процесс их загрузки в микрочастицы карбоната кальция, выращенные на волокнах поликапролактона, в работе [29] авторы получали композитные волокна методом электроформования на основе волокнообразующей системы поливинилпирролидон/вода с включением наночастиц магнетита. Ком-

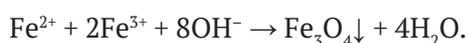
позитные волокнистые материалы на основе наноразмерного магнетита могут применяться как для эффективного радиопоглощения, так и для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры на сверхвысоких частотах [28–35]. Из практического опыта известно, что ультрадисперсные наночастицы Fe_3O_4 , обладающие сильными каталитическими свойствами, вызывают усиленную дегградацию полимерных связующих, что приводит к плохо предсказываемому изменению от времени и температуры использования свойств радиопоглощающих и радиозащитных нанокompозитных материалов на основе Fe_3O_4 . Кроме того, важной проблемой остается обеспечение защиты наноразмерного магнитного наполнителя в композиционном материале от химического выщелачивания атмосферными осадками.

Решением этой проблемы может быть создание волокнистых композиционных материалов, в которых наночастицы Fe_3O_4 «инкапсулированы» в атмосферостойком полимерном связующем (полистирол или акрилат-стирольный сополимер) с помощью технологии электроформования волокон. Такой подход принципиально позволяет снизить временную дегградацию эксплуатационных свойств радиопоглощающих и радиозащитных нанокompозитных материалов на основе Fe_3O_4 в условиях атмосферных воздействий.

Целью данной работы было создание и исследование характеристик волокнистого композитного материала на основе наноразмерного магнетита в полистирольной матрице методом электроформования.

2. Экспериментальная часть

Образец наноразмерного магнетита был получен аммиачно-гидроксидным методом. В качестве солей железа использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), которые растворяли в бидистиллированной воде в концентрации 0.05 М. Далее раствор солей в необходимых соотношениях подогревался на лабораторной электроплитке с приводной мешалкой до температуры 65 °С и к нему при постоянном перемешивании с медленной скоростью по каплям вливалось рассчитанное количество 25%-ного раствора гидроксида аммония ($\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ с плотность $\rho = 0.9070$ г/мл) с 1%-ным избытком по достижению значения $\text{pH} = 8.5$. Образование магнетита проходило в соответствии с ионным уравнением:



После вливания аммиачного осадителя раствор выдерживался 20 минут при температуре 65 °С для вызревания наночастиц магнетита. Из полученного раствора образовавшиеся наночастицы магнетита выделялись с помощью магнитной декантации постоянным магнитом. Порошок четыре раза тщательно промывали бидистиллированной водой. Полученный черный влажный порошок высушивался на воздухе в течение 3–4 суток. Высушенный порошок магнетита далее перетирался в керамической ступке до достижения однородности.

Анализ микроструктуры синтезированного порошка магнетита проводили с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Микроструктуру изучали в режиме регистрации вторичных электронов. Преимуществом использования режима регистрации вторичных электронов является возможность изучения морфологии поверхности с учетом зависимости контрастности от рельефа [36]. Элементный анализ выполняли на приставке рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Inca X Sight EDX Spectrometer. Метод рентгеноспектрального анализа позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ образцов без нарушения их целостности [37]. Лазерный гранулометрический анализ выполнен на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22», ЭПР/ФМР спектрометра X-диапазона JEOL JES-FA300. Рентгенофазовый анализ образца наноразмерного порошка магнетита проводился с использованием порошкового дифрактометра «D2 Phaser». Образец был исследован при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° с шагом сканирования – 0.02°.

Синтез индивидуальных и композитных нано- и микроволокон полистирола осуществ-

ляли с помощью самостоятельно разработанной установки для безыгольного электроформования. Полистирол эмульсионного типа растворяли в толуоле (х. ч.) до достижения 18 % массовой доли полистирола в растворе. Для получения нанокompозитных волокон на основе наномангнетита и полистирола использовали концентрированную водную дисперсию очищенных наночастиц магнетита. Наночастицы магнетита из водной дисперсии удаляли путем магнитной декантации с использованием постоянного магнита. Раствор для электроформования волокон приготавливался в расчете получения композитного волокна с массовым содержанием наноразмерного магнетита 25 %. Процесс электроформования проводили при разнице потенциалов между электродами – 18 кВ и межэлектродном расстоянии 10 см.

Для определения радиопоглощающих свойств изготовленного волокнистого композита на основе полистирольного волокна с наноразмерным магнетитом были измерены характеристики потерь при отражении его спрессованного слоя толщиной 2.54 мм в 10-см НР-11566А коаксиальной ячейке с размерами тороида 7.0 × 3.05 мм. Использовался векторный анализатор цепей «КС901V Деерасе» в диапазоне рабочих частот от 15 МГц до 7.0 ГГц. Величина потерь при отражении RL для исследованного нанокompозитного магнитного материала определялась экспериментально путем измерения комплексного коэффициента передачи S_{11} в короткозамкнутой линии.

3. Результаты и обсуждение

Исходя из данных, полученных при обработке фотографий микроструктуры при высоком разрешении (рис. 1), размер наночастиц магнетита в синтезированном нами образце составля-

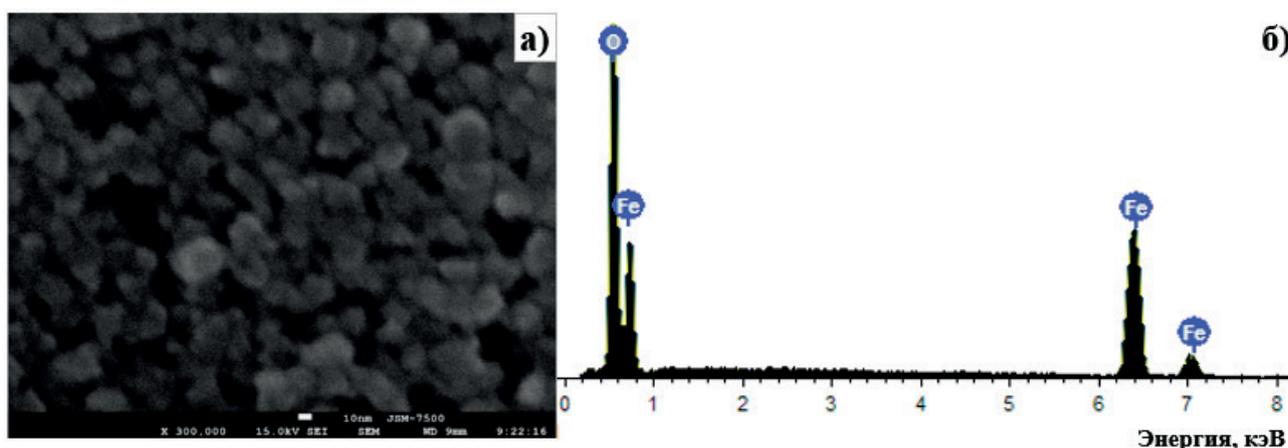


Рис. 1. Фотография наночастиц (а) и спектр ЭДА (б) полученного порошка наноразмерного магнетита

ет 15 ± 3 нм. Наши результаты согласуются с результатами работы [38], в которой использовали аналогичный метод синтеза, но с хлоридами железа и низкой температурой, короткой выдержкой образующегося наномангнетита в маточном растворе, и хорошо согласуются с данными работы [39]. При этом продукт синтеза, согласно энергодисперсионному микроанализу, по процентному соотношению атомов Fe и O соответствует ожидаемому составу Fe_3O_4 без примесей в значимом количестве.

Лазерный гранулометрический анализ порошка синтезированного магнетита показал (рис. 2а) значительную агломерацию частиц в нем, поэтому для получения нанокомпозитных волокон на основе магнетита и полистирола использовали водную дисперсию очищенных наночастиц магнетита. Перед внесением дисперсии магнетита в формочный раствор полимера проводили диспергирование наночастиц с помощью ультразвуковой ванны AG SONIC TC-50 в течение 20 минут при комнатной температуре.

ФМР-спектр синтезированного наноразмерного порошка магнетита Fe_3O_4 , представлен на рис. 2б. Согласно этим данным, исследованный образец порошка наноразмерного магнетита Fe_3O_4 является типичным ферромагнитным материалом с высокосимметричной формой наночастиц, исходя из формы линии спектра ФМР.

На рис. 3 представлена порошковая рентгенограмма исследованного образца синтезированного наноразмерного магнетита. На основании анализа рентгенограммы установлено, что нанопорошок Fe_3O_4 имеет типичную кубическую структуру пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 8.422 \pm 0.026 \text{ \AA}$ и средним расстоянием Fe-O 2.55 \AA , что хорошо коррелирует с известными литературными данными для Fe_3O_4 ($a = 8.407\text{--}8.414 \text{ \AA}$ [40], $a = 8.40\text{--}8.42 \text{ \AA}$ [41], $a = 8.397 \text{ \AA}$ [42] или JCPDS19-0629 $a = 8.396 \text{ \AA}$ [43]). Это подтверждает, что образец состоит из Fe_3O_4 без возможных следов $\gamma\text{-}Fe_2O_3$.

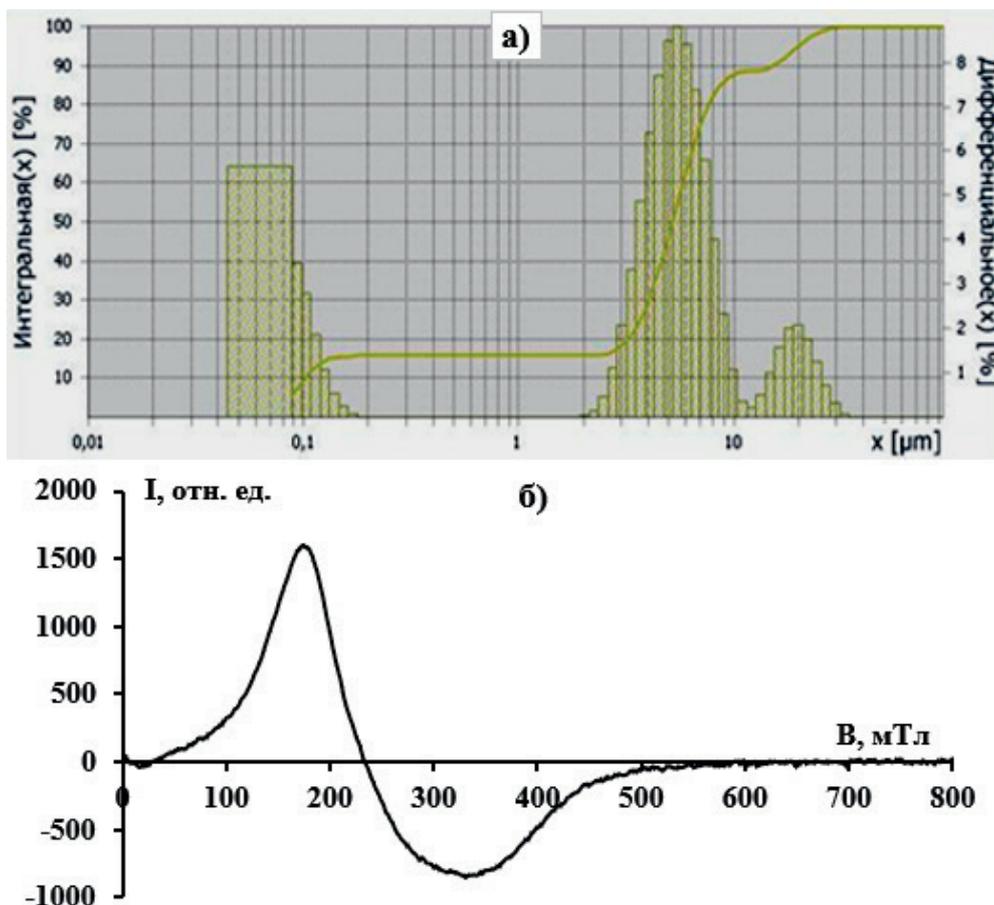


Рис. 2. Лазерный гранулометрический анализ (а) и спектр ФМР (б) полученного порошка наноразмерного магнетита

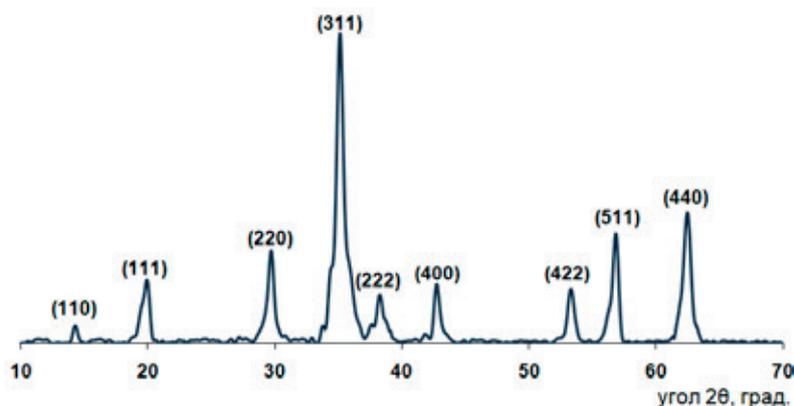


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца наноразмерного магнетита

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) - D для образца наноразмерного магнетита был рассчитан из данных РФА по всем пикам по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta},$$

где $k = 0.9$ – для сферических частиц; λ – длина волны использованного рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15405$ нм), нм; θ – брэгговский угол, рад; β – полуширина интегральных пиков на полувысоте, рад.

Рассчитанное значение ОКР для кристаллитов магнетита по методу Шеррера для главного дифракционного пика составляет $D = 15.1$ нм, что согласуется с результатами электронной микроскопии, а по всем наблюдаемым дифракционным пикам $D = 19.5 \pm 6$ нм. Наши результаты хорошо согласуются с данными работы [44], в которой размер синтезированных наночастиц магнетита из данных электронной микроскопии 15 нм был определен меньше, чем из данных порошковой рентгеновской дифрактометрии 19.4 нм.

Расчет размеров ОКР и микронапряжений для образца исследованного нанопорошка Fe₃O₄ по методу Вильямсона-Холла, дал следующие результаты: размеры ОКР $D = 17.2$ нм, что достаточно хорошо согласуется со значением, полученным по формуле Шеррера, значение микронапряжений $\varepsilon = 4.6 \cdot 10^{-4}$.

Стоит отметить, что обычно для получения нетканых материалов методом электроформования используют формовочный электрод в виде полый иглы. Однако использование полый иглы имеет следующие ограничения и недостатки: засорение канала иглы дисперсией частиц наполнителя формовочного раствора из-за узкого внутреннего диаметра отверстия, что может не

позволить провести инкапсулирование частиц, способных улучшить свойства получаемых волокон и/или функционализировать получаемый нетканый материал; ограниченная производительность (до 0.1 грамма в час), нелинейность масштабирования [45]; расположение фильеры иглой вниз может приводить к образованию капель на кончике иглы, которые могут упасть на коллектор, что препятствует образованию однородных волокон [46]. Для устранения этих недостатков для получения наполненных наночастицами полимерных нано- и микроволокон можно использовать установки безыгольного электроформования. Безыгольное электроформование – это процесс изготовления нановолокон путем электроформования полимерного раствора непосредственно с открытой поверхности жидкости/жидкой дисперсии формовочного раствора с наночастицами с использованием в виде формовочного электрода различных конструктивных элементов [46], таких как коническая проволока, поддерживаемая действием силы тяжести [47], металлическая пластина [48], вращающийся конус [49], зубчатое колесо [50], фильера с механическим сдвигом [51] и т. п. Такие конструктивные элементы частично погружены и вращаются в полимерном формовочном растворе, в результате чего происходит образование тонкого полимерного слоя раствора на их поверхности и, таким образом, с поверхности тонкого полимерного слоя образуются множественные конусы, которые после приложения электрического поля инициируют электроформование. В нашей установке волокна образовывались из полимерного раствора, стекающего под действием гравитационной силы по вертикально ориентированному формовочному электроду. Формовочный электрод состоял из металлического стержня из хирургической нержавеющей стали

диаметром 1 мм, поверх которого, по спирали, намотана проволока диаметром 0.2 мм.

На рис. 4 приведена микроструктура полученных микро- и нановолокон полистирола по данным растровой электронной микроскопии. Согласно проведенным исследованиям, средняя толщина полученных микроволокон полистирола составила 910 ± 160 нм (рис. 4а). При этом в полученном волокнистом материале также присутствует небольшая фракция тонких нановолокон с толщиной 89 ± 7 нм (рис. 4б).

На рис. 5 приведены результаты исследования микроструктуры полученных композитных волокон полистирола с включенными в них наночастицами магнетита. Согласно проведенным исследованиям в полученном волокнистом материале полистирол- Fe_3O_4 преобладает фракция субмикронных волокон с толщиной 680 ± 280 нм. При этом в обсуждаемом материале также присутствует небольшая фракция крупных микроволокон с толщиной 1500 ± 300 нм, по-видимому,

являясь парами субмикронных волокон. Можно сделать вывод, что полученные нами композитные волокна на основе наноразмерного магнетита обладают почти в 2-3 раза большим средним диаметром по сравнению с результатами для композитных нановолокон на основе наноразмерного магнетита из работы [8] с диаметром 200-350 нм и работы [13] с диаметром 200-320 нм. Это связано с использованием нами низкой разности потенциалов 18 кВ в процессе электроформования, по сравнению с процессом электроспиннинга проведенным при 30 кВ в работе [8] и при 65 кВ в работе [13].

На рис. 6 приведена частотная зависимость величины потерь при отражении RL для изготовленного волокнистого композита с наноразмерными частицами магнетита в диапазоне частот от 15 МГц до 7.0 ГГц. Согласно данным рис. 6, полученный волокнистый нанокompозитный материал в спрессованном виде обладает широкодиапазонным радиопоглощением и при-

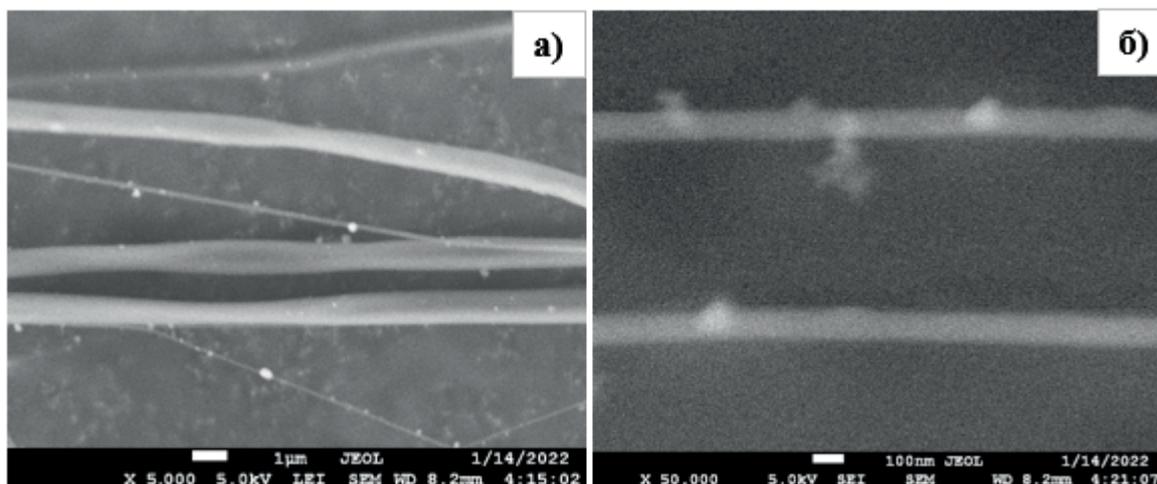


Рис. 4. Структура полученных при увеличении в 5000 раз микроволокон (а) и 50000 раз нановолокон (б) полистирола

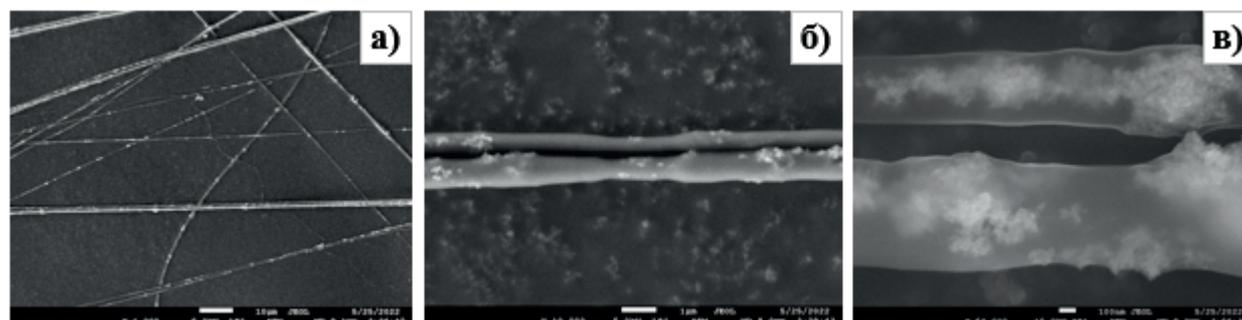


Рис. 5. Фотографии структуры синтезированных композитных волокон, полученные при увеличении в 1000 (а), 10000 (б) и 50000 раз (в)

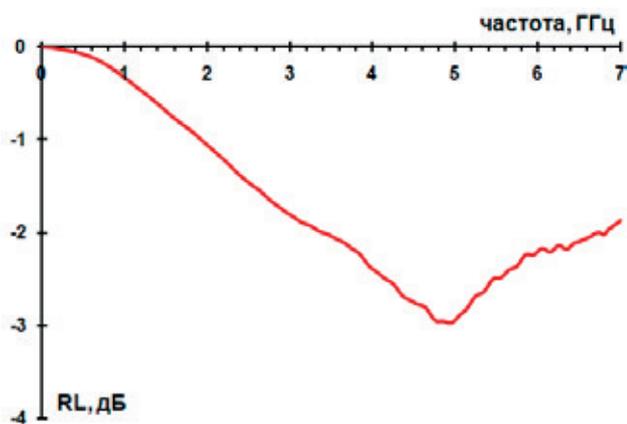


Рис. 6. Частотная зависимость потерь при отражении *RL* для изготовленного волокнистого композита на основе полистирольного волокна с наноразмерным магнетитом

емлемыми для практического применения радиопоглощающими свойствами в СВЧ-диапазоне с учетом его микропористости и малой доли магнито-диэлектрического наполнителя в виде наноразмерного магнетита в нем.

В табл. 1 приведены опубликованные ранее данные по радиопоглощающим свойствам композитов с различными толщинами и концентрацией частиц магнетита. Размер использованных частиц магнетита в различных работах составил от 15 нм до 1000 нм. Из данных табл. 1 видно, что наибольшим радиопоглощением в – 8.2 дБ

обладает материал из наночастиц Fe_3O_4 , диаметром 30 нм в силиконовом связующем [57], однако стоит отметить, что толщина этого образца составляет 4 мм, а процент магнетита – 30 % по массе. Наш образец обладает радиопоглощением в –2.97 дБ при толщине 2.54 мм и концентрацией магнетита 25 % в полистироле. Принимая во внимание толщину исследованных материалов, долю и размер частиц наполнителя, использованное полимерное связующее, можно говорить о перспективности применения исследуемого нами материала субмикронных волокон полистирола с включенными в него наночастицами магнетита в качестве дешевого нетканого радиопоглощающего материала.

4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что сочетание простого растворного метода синтеза наночастиц магнетита без использования дорогостоящих стабилизирующих полимеров или ПАВ в сочетании с методикой инкапсуляции наночастиц Fe_3O_4 в полистирольные субмикронные волокна при электроспиннинге позволило разработать элементы технологии создания волокнистых магнитных и радиопоглощающих нанокompозитных материалов на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 . По своим характеристикам полученные микро- и нановолокна с частицами наноразмерного магнетита позволяет считать полученный материал перспективным

Таблица 1. Радиопоглощающие свойства различных композитов на основе частиц магнетита различной природы

Материал	Наполнитель (Fe_3O_4), %	Толщина образца, мм	Потери при отражении, дБ	Ссылка
наночастицы Fe_3O_4 15 нм в субмикронных волокнах полистирола	25	2.54	–2.97 при 4.96 ГГц	эта работа
наночастицы Fe_3O_4 20–30 нм в субмикронных волокнах поливинилхлорида	40	2.4	–6.6 при 9.7 ГГц	[52]
природный Fe_3O_4 в парафине	50	5	–5.47 при 7.44 ГГц	[53]
кубические наночастицы Fe_3O_4 15–20 нм в парафине	40	5.5	–7.6 при 5.1 ГГц	[54]
микросферы Fe_3O_4 300 нм в парафине	50	2	–1.0 при 5.6 ГГц	[55]
ежеподобные микросферы Fe_3O_4 500–1000 нм в парафине	50	5	–4.1 при 8.4 ГГц	[56]
наночастицы Fe_3O_4 30 нм в силиконовом полимере	30	4	–8.2 при 6.7 ГГц	[57]
микросферы Fe_3O_4 200–1000 нм в парафине	20	4	–7.5 при 7.6 ГГц	[58]

для использования в качестве дешевого нетканого радиопоглощающего материала.

Заявленный вклад авторов

Якупов Р. П. – синтез волокон полистирола и полистирол- Fe_3O_4 , обсуждение результатов, корректировка текста статьи. Бузько В. Ю. – планирование эксперимента, синтез дисперсии Fe_3O_4 , организация измерений, анализ результатов порошковой дифрактограммы, анализ данных электронной микроскопии, обсуждение результатов, написание текста статьи. Иванин С. Н. – планирование эксперимента, растровая электронная микроскопия образцов, измерение потерь при отражении, обсуждение результатов, оформление и корректировка текста статьи. Папезук М. В. – организация измерений, обсуждение результатов.

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

- Mittal A., Roy I., Gandhi S. Magnetic nanoparticles: An overview for biomedical applications. *Magnetochemistry*. 2022;8(9): 107. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8090107>
- Zargar T., Kermanpur A. Effects of hydrothermal process parameters on the physical, magnetic and thermal properties of $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Ceramics International*. 2017;43: 5794–5804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.127>
- Sulaiman N. H., Ghazali M. J., Majlis B. Y., Yunas J., Razali M. Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple sol-gel method for targeted drug delivery. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2015;26: S103–S110. <https://doi.org/10.3233/bme-151295>
- Li X., Li W., Wang M., Liao Z. Magnetic nanoparticles for cancer theranostics: Advances and prospects. *Journal of Controlled Release*. 2021;335: 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.05.042>
- Jiao W., Zhang T., Peng M., Yi J., He Y., Fan H. Design of magnetic nanoplateforms for cancer theranostics. *Biosensors*. 2022;12(1): 38. <https://doi.org/10.3390/bios12010038>
- Rocha-Santos T. A. P. Sensors and biosensors based on magnetic nanoparticles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;62: 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.016>
- Chen Y. T., Kolhatkar A. G., Zenasni O., Xu S., Lee T. R. Biosensing using magnetic particle detection techniques. *Sensors*. 2017;17(10): 2300. <https://doi.org/10.3390/s17102300>
- Avasthi A., Caro C., Pozo-Torres E., Leal M. P., García-Martín M. L. Magnetic nanoparticles as MRI contrast agents. *Topics in Current Chemistry*. 2020;378: 40. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-00302-w>
- Ivanin S. N., Buz'ko V. Y., Panyushkin V. T. Research of the properties of gadolinium stearate by EPR Spectroscopy. *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. 2021;47(3): 219–224. [doi: 10.1134/S1070328421030027](https://doi.org/10.1134/S1070328421030027)
- Narmani A., Farhood B., Haghi-Aminjan H., ... Abbasi H. Gadolinium nanoparticles as diagnostic and therapeutic agents: Their delivery systems in magnetic resonance imaging and neutron capture therapy. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2018;44: 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.01.011>
- Горячко, А. И., Иванин, С. Н., & Бузько, В. Ю. Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 446–452. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>
- Bhingardive V., Woldu T., Biswas S., ... Bose S. Microwave absorption in MWNTs-based soft composites containing nanocrystalline particles as magnetic core and intrinsically conducting polymer as a conductive layer. *Chemistry Select*. 2016;1: 4747–4752. <https://doi.org/10.1002/slct.201601056>
- Lai T., Qin W., Cao C., Zhong R., Ling Y., Xie Y. Preparation of a microwave-absorbing UV coating using a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -polypyrrole nanocomposite filler. *Polymers*. 2023;15(8): 1839. <https://doi.org/10.3390/polym15081839>
- Buzko V., Babushkin M., Ivanin S., Goryachko A., Petriev I. Study of electromagnetic shielding properties of composites based on glass fiber metalized with metal films. *Coatings*. 2022;12(8): 1173. <https://doi.org/10.3390/coatings12081173>
- Ehrmann G., Blachowicz T., Ehrmann A. Magnetic 3D-printed composites—production and applications. *Polymers*. 2022;14(18): 3895. <https://doi.org/10.3390/polym14183895>
- Buzko V., Ivanin S., Goryachko A., Shutkin I., Pushankina P., Petriev I. Magnesium spinel ferrites development for FDM 3D-printing material for microwave absorption. *Processes*. 2023;11: 60. <https://doi.org/10.3390/pr11010060>
- Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шецова К. А., ... Панков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные*

среды и межфазные границы. 2020;22(1): 28–38. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

18. Vaseem M., Ghaffar F. A., Farroqui M. F., Shamim A. Iron oxide nanoparticle-based magnetic ink development for fully printed tunable radio-frequency devices. *Advanced Materials Technologies*. 2018;3: 1700242. <https://doi.org/10.1002/admt.201700242>

19. Корсакова А. С., Котиков Д. А., Гайдук Ю. С., Паньков В. В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 466–472. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

20. Shao C.-N., Chao C.-G., Wu T. M., Shy H.-J. Magnetic and optical properties of isolated magnetite nanocrystals. *Materials Transactions*. 2007;48(5): 1143–1148. <https://doi.org/10.2320/mater-trans.48.1143>

21. Urbanova V., Magro M., Gedanken A., Baratella D., Vianello F., Zboril R. Nanocrystalline iron oxides, composites and related materials as a platform for electrochemical, magnetic, and chemical biosensors. *Chemistry of Materials*. 2014;26(23): 6653–6673. <https://doi.org/10.1021/cm500364x>

22. Liu M., Ye Y., Ye J., ... Song Z. Recent advances of magnetite (Fe_3O_4)-based magnetic materials in catalytic applications. *Magnetochemistry*. 2023;9(4): 110. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9040110>

23. Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю. Исследование электродинамических параметров композитных материалов на основе природного Fe_3O_4 . *Журнал радиоэлектроники*. 2020;7: 9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.7.4>

24. Tanaka K., Ishii J., Katayama T. Influence of magnetite dispersion on tensile properties of magnetite/PLA nanofiber nonwoven fabrics. *Key Engineering Materials*. 2019;827: 190–195. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.827.190>

25. Chowdhury T., D'Souza N., Berman D. Electrospun Fe_3O_4 -PVDF nanofiber composite mats for cryogenic magnetic sensor applications. *Textiles*. 2021;1: 227–238. <https://doi.org/10.3390/textiles1020011>

26. Mamun A., Klöcker M., Blachowicz T., Sabantina L. Investigation of the morphological structure of needle-free electrospun magnetic nanofiber mats. *Magnetochemistry*. 2022;8(2): 25. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020025>

27. Мансуров З. А., Смагулова Г. Т., Кайдар Б. Б., Лесбаев А. ., Имаш А. Получение волокон на основе полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;4: 68–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308x-2021-4-68-76>

28. Кильдишева В. А., Великанов И. С., Андреев А. А. Синтез композитных структур с наноча-

стицами магнетита, включенными в микрочастицы карбоната кальция. *Тенденции развития науки и образования*. 2021;72(2): 155–158. <https://doi.org/10.18411/lj-04-2021-80>

29. Teng Y., Li Yu., Li Y., Song Q. Preparation of Fe_3O_4 /PVP magnetic nanofibers via in situ method with electrospinning. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1549: 032087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1549/3/032087>

30. Gu H., Huang Y., Zhang X., ... Guo Z. Magneto-resistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. *Polymer*. 2012;53: 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.033>

31. Guo J., Gu H., Wei H., ... Guo Z. Magnetite-poly-pyrrole metacomposites: Dielectric properties and magnetoresistance behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117: 10191–10202. <https://doi.org/10.1021/jp402236n>

32. Tahmasebipour M., Paknahad A. A. Unidirectional and bidirectional valveless electromagnetic micropump with PDMS- Fe_3O_4 nanocomposite magnetic membrane. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2019;29(7): 075014. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab1d8e>

33. Chiscan O., Dumitru I., Postolache P., Tura V., Stancu A. Electrospun PVC/ Fe_3O_4 composite nanofibers for microwave absorption applications. *Materials Letters*. 2012;68: 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.084>

34. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe_3O_4 /carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Materials Science and Engineering: B*. 2013. 178(1): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.06.005>

35. Samadi A., Hosseini S. M., Mohseni M. Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe_3O_4 -GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics*. 2018;59: 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.04.037>

36. Petriev I., Pushankina P., Shostak N., Baryshev M. Gas-transport characteristics of PdCu-Nb-Pd-Cu membranes modified with nanostructured palladium coating. *International Journal of Molecular Science*. 2022;23(1): 228. <https://doi.org/10.3390/ijms23010228>

37. Петриев И. С., Пушанкина П. Д., Луценко И. С., Барышев М. Г. Аномальные кинетические характеристики транспорта водорода через Pd-Cu-мембраны, модифицированные пентадвойникованными цветкообразными нанокристаллитами с высокоиндексными гранями. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(16): 39–42. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.16.51328.18825>

38. Martínez-Mera I., Espinosa-Pesqueira M. E., Pérez-Hernández R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature. *Materials Letters*. 2007;61: 4447–4451. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.018>
39. Zhao Y., Qiu Z., Huang J. Preparation and analysis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008;16(3): 451–455. [https://doi.org/10.1016/s1004-9541\(08\)60104-4](https://doi.org/10.1016/s1004-9541(08)60104-4)
40. Wang P., Shi T., Mehta N., ... Zhu Z. Changes in magnetic properties of magnetite nanoparticles upon microbial iron reduction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2022;23(3): e2021GC010212. <https://doi.org/10.1029/2021GC010212>
41. He H., Zhong Y., Liang X., Tan W., Zhu J., Wang C. Y. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports*. 2015;5: 10139. <https://doi.org/10.1038/srep10139>
42. Fischer A., Schmitz M., Aichmayer B., Fratzl P., Faivre D. Structural purity of magnetite nanoparticles in magnetotactic bacteria. *Journal of the Royal Society Interface*. 2011;8(60): 1011–1018. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0576>
43. Blaney L. Functionalized magnetite nanoparticles—synthesis, properties, and bio-applications. *The Lehigh Review*. 2007;15: 32–81. <https://doi.org/10.1080/10408430701776680>
44. Wu S., Sun A., Zhai F., ... Volinsky A. A. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials Letters*. 2011;65: 1882–1884. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.065>
45. Beaudoin É. J., Kubaski M. M., Samara M., Zednik R. J., Demarquette N. R. Scaled-up multi-needle electrospinning process using parallel plate auxiliary electrodes. *Nanomaterials*. 2022;12(8): 1356. <https://doi.org/10.3390/nano12081356>
46. Partheniadis I., Nikolakakis I., Laidmäe I., Heinämäki J. A Mini-review: Needleless electrospinning of nanofibers for pharmaceutical and biomedical applications. *Processes*. 2020;8(6): 673. <https://doi.org/10.3390/pr8060673>
47. Wang X., Niu H., Lin T., Wang X. Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil. *Polymer Engineering and Science*. 2009;49: 1582–1586. <https://doi.org/10.1002/pen.21377>
48. Thoppey N. M., Bochinski J. R., Clarke L. I., Gorga R. E. Unconfined fluid electrospun into high quality nanofibers from a plate edge. *Polymer*. 2010;51: 4928–4936. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.046>
49. Wu D., Huang X., Lai X., Sun D., Lin L. High throughput tip-less electrospinning via a circular cylindrical electrode. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10: 4221–4226. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2194>
50. Ahmad A., Ali U., Nazir A., ... Abid S. Toothed wheel needleless electrospinning: A versatile way to fabricate uniform and finer nanomembrane. *Journal of Materials Science*. 2019;54: 13834–13847. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03875-0>
51. Kara Y., He H., Molnár K. Shear-aided high-throughput electrospinning: A needleless method with enhanced jet formation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137: e49104. <https://doi.org/10.1002/app.49104>
52. Chiscan O., Dumitru I., Postolache P., Tura V., Stancu A. Electrospun PVC/ Fe_3O_4 composite nanofibers for microwave absorption applications. *Materials Letters*. 2012;68: 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.084>
53. Mashuri X., Lestari W., Triwikantoro X., Darminto X. Preparation and microwave absorbing properties in the X-band of natural ferrites from iron sands by high energy milling. *Materials Research Express*. 2018;5(1): 014003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa68b4>
54. Liu X., Cao K., Chen Y., ... Peng D. L. Shape-dependent magnetic and microwave absorption properties of iron oxide nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;192: 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.012>
55. Zhang B., Du Y., Zhang P., ... Xu P. Microwave absorption enhancement of Fe_3O_4 /polyaniline core/shell hybrid microspheres with controlled shell thickness. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130(30): 1909–1916. <https://doi.org/10.1002/app.39332>
56. Tong G., Wu W., Guan J., Qian H., Yuan J., Li W. Synthesis and characterization of nanosized urchin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 : Microwave electromagnetic and absorbing properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509: 4320–4326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.058>
57. Kolev S., Yanev A., Nedkov I. Microwave absorption of ferrite powders in a polymer matrix. *Physica Status Solidi c*. 2006;3(5): 1308–1315. <https://doi.org/10.1002/pssc.200563116>
58. Ni S., Sun X., Wang X., ... He D. Low temperature synthesis of Fe_3O_4 micro-spheres and its microwave absorption properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124: 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.046>

Информация об авторах

Якупов Роман Павлович, аспирант кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8872-1640>

yakupov@sfedu.ru

Бузько Владимир Юрьевич, к. х. н., доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>

Buzkonmr@mail.ru

Иванин Сергей Николаевич, к. х. н., преподаватель кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>

Ivanin18071993@mail.ru

Папезук Марина Владимировна, преподаватель кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8187-9819>

marina-marina322@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2024; одобрена после рецензирования 19.03.2024; принята к публикации 15.04.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12304>**XPS исследования физико-химического состояния поверхности тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев олова****О. А. Чувенкова¹, Н. И. Бойков¹, С. В. Рябцев¹, Е. В. Паринаова¹, Р. Г. Чумаков², А. М. Лебедев², Д. Смирнов³, А. Макарова⁴, С. С. Титова¹, К. А. Фатеев¹, С. Ю. Турищев¹**¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация³Free University of Berlin,
Arnimallee 22, Berlin 14195, Germany⁴Dresden University of Technology,
Zellescher Weg 18, Dresden 01069, Germany**Аннотация**

Тонкие слои системы олово-кислород нанометровых толщин и структуры на их основе являются актуальными объектами разработок для применения в современных устройствах, например, в микроэлектронике. Миниатюризация электронных устройств, в целом, достижение эффективности энергопотребления при функционировании таких устройств, оптимальные режимы их работы определяют стратегии применения структур системы олово-кислород. В первую очередь обоснование способа формирования нанослоев системы олово-кислород. Существенной является зависимость свойств формируемых нанослоев от состояния их поверхности.

Статья содержит результаты прямых экспериментальных исследований состава и физико-химического состояния поверхности тонких нанослоев системы олово-кислород. Для формирования изученных структур были использованы востребованные и популярные методы магнетронного распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии. Применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения, которое обладает высокой интенсивностью и возможностью оптимального выбора энергии возбуждения спектра, что важно для малого количества изучаемого материала. После формирования объекты исследования хранились в лабораторных условиях несколько недель перед синхротронными исследованиями.

Показаны различия в составе и физико-химическом состоянии поверхности тонких слоев олова, сформированных магнетронным распылением или эпитаксиально, а затем окисленные естественным путем. Пять монослоев олова, сформированные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, делают возможной диффузию кислорода атмосферы, который окисляет находящийся под нанослоем Sn буферный слой Si на подложке кремния. В то же время поверхность пленки олова, полученной магнетронным распылением, по своему физико-химическому состоянию близка естественному оксиду SnO_{2-x} .

Результаты работы могут быть полезны для определения оптимальных подходов к формированию и последующей модификации тонких и сверхтонких слоев оксидов олова для задач создания активных слоев современных электронных устройств.

Ключевые слова: олово и его оксиды, физико-химическое состояние, состав, эпитаксиальные нанослои, магнетронные нанослои, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, синхротронные исследования

✉ Турищев Сергей Юрьевич, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

© Чувенкова О. А., Бойков Н. И., Рябцев С. В., Паринаова 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. XPS исследования физико-химического состояния поверхности тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев олова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 558–564. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12304>

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. XPS investigations of thin epitaxial and magnetron tin layers surface physico-chemical state. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 558–564. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12304>

1. Введение

Наноструктуры системы олово-кислород привлекают широкий интерес исследователей и применяются для решения различных современных задач науки, техники и технологий [1–3]. Оксид олова SnO₂ активно применяется в микроэлектронике, например, для создания структур резистивных газовых сенсоров [4–6], ряда других устройств. Планарные слоистые структуры являются важным классом объектов, на основе которых реализуется высокая технологичность слоев оксидов олова, в том числе толщин нанометрового диапазона при относительной простоте их создания [7–9]. Варьируя методы создания и обработки, возможно управлять морфологией, составом, структурой, физико-химическим состоянием в целом и, как следствие, свойствами формируемых структур, получая оптимальные размеры, энергопотребление устройств на их основе, скорость срабатывания и другие функциональные характеристики. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получать упорядоченные слои олова минимальных толщин, вплоть до единиц нанометров, которые, например, при последующей модификации, могут обладать набором уникальных характеристик при вариации их состава. Перспективным может быть использование слоистых эпитаксиальных гетероструктур олова и кремния для термоэлектрики [10]. В то же время распространенным методом формирования тонких слоистых структур системы олово-кислород является метод магнетронного распыления [11]. Этот метод позволяет существенно варьировать состав и структуру формируемых и модифицируемых слоев олова в сочетании с простотой и гибкостью в управлении режимами формирования. Очевидно, что на свойства тонких слоев олово-кислород будет оказывать существенное влияние состав поверхности и границ раздела, в значительной степени определяя свойства структур на их основе. Поэтому применение прямых экспериментальных методов исследования чувствительных к составу, физико-химическому состоянию поверхности тонких слоев

чрезвычайно важно. К таким методам относится рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy). Этот метод позволяет без разрушения получить высокоточные экспериментальные данные о зарядовом состоянии атомов, входящих в состав нескольких нанометров поверхности изучаемого объекта, исследовать фазовый состав. Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения дает возможность выбора энергии квантов для возбуждения фотоэлектронного спектра. Это делает метод XPS точным универсальным инструментом изучения физико-химического состояния поверхности даже при малом количестве вещества, что характерно для слоев наноразмерной толщины, в том числе системы олово-кислород [12–15]. В настоящей работе приводятся результаты исследований методом XPS с использованием синхротронного излучения физико-химического состояния поверхности тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев олова, сформированных на подложках кристаллического кремния.

2. Экспериментальная часть

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии использовался для получения нанослоев олова на буферном слое Si толщиной 50 нм, выращенном на подложке Si (001) [10]. Эти образцы мы назовем «Epitaxy Sn/Si». Подготовленные после очистки и высушивания подложки перемещались в сверхвысоковакуумную камеру. После десорбции термического оксида при температуре 840 °C на сформированном буферном слое кремния толщиной 50 нм выращивались (осаждались) 5 монослоев атомов олова (~ 1.6 нм) из эффузионной ячейки. После формирования образцы находились в лабораторных условиях несколько недель перед синхротронными исследованиями. Контроль методом атомно-силовой микроскопии показал сплошность и равномерность сформированного слоя олова.

Магнетронное распыление применялось для получения слоев олова на кремнии толщиной 30 нм. Эти образцы мы назовем «Magnetron Sn/Si».

Распыление мишени олова чистотой 99.999 % проводилось в плазме аргона на постоянном токе. Использовались предварительно подготовленные и очищенные подложки Si (100). Давление аргона в рабочей камере составляло 10^{-3} Торр, ток разряда 60 мА, напряжение 360 В. Толщина пленки определялась временем напыления. Морфология контролировалась методом растровой электронной микроскопии. Сформированы сплошные равномерные гранулированные нанослои с размерами гранул, сопоставимыми с толщиной слоя. Образцы «Magnetron Sn/Si» также хранились в лабораторных условиях несколько недель перед измерением фотоэлектронных спектров.

Исследования физико-химического состояния поверхности образцов были проведены неразрушающим методом XPS. Метод основан на анализе спектра кинетических энергий фотоэлектронов, испускаемых атомами под действием рентгеновского (синхротронного) излучения, и позволяет определять энергии связи электронных уровней возбужденных излучением [см., например, 12, 16]. Использовалось высокоинтенсивное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона синхротронов BESSY-II, Российско-Немецкий канал (Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия) [17] и КИСИ-Курчатов, канал НА-

НОФЭС (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [18]. Поток фотонов составлял 10^9 – 10^{11} фотонов/с, ток накопителя 50–300 мА. Глубина анализируемого слоя поверхности [12] и аппаратное уширение составили ~ 2 нм и 0.1 эВ соответственно. Использовались энергии фотонов синхротронного излучения 800 эВ, что соответствовало максимуму интенсивности синхротронного излучения обоих каналов. Вакуум в экспериментальных камерах составлял $\sim 10^{-10}$ Торр. Калибровка и нормировка спектров проводились с использованием пленки чистого золота на основании положения основного 4f уровня золота и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Дополнительно положение основных уровней также контролировалось по C 1s уровню углеродсодержащих загрязнений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно [16]. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров использовалось стандартное крепление образцов на держателях типа Omicron flag type.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен обзорный XPS спектр исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев оло-

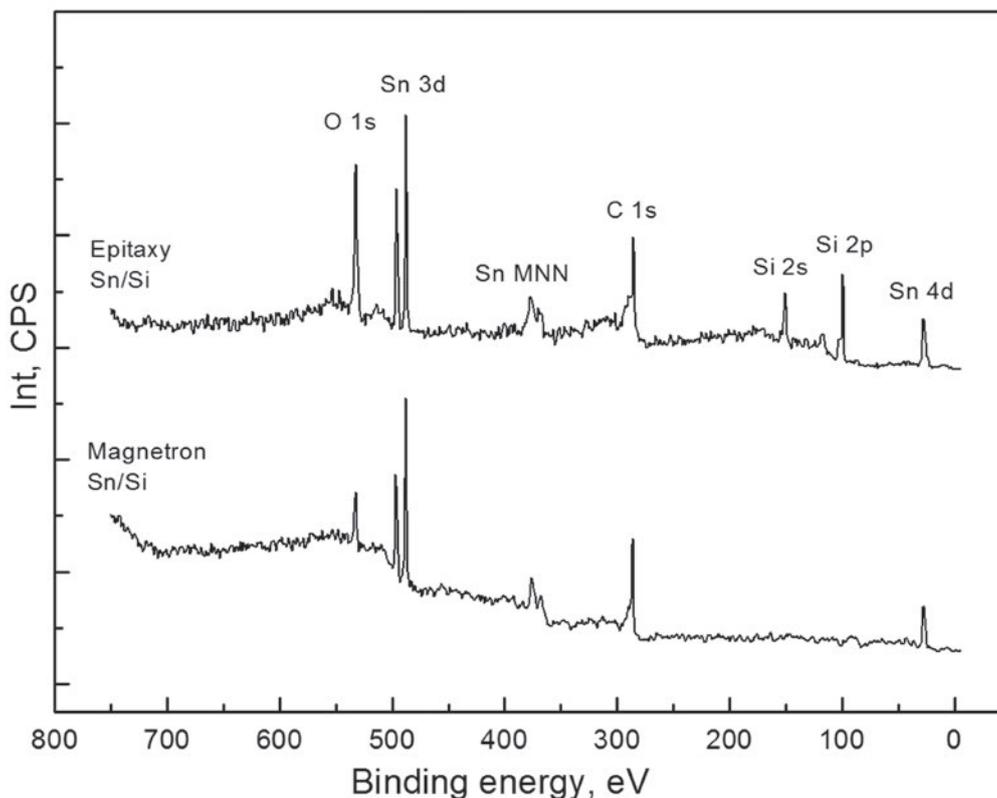


Рис. 1. Обзорные XPS спектры исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев олова

ва. На спектре образца, полученном магнетронным распылением олова (Magnetron Sn/Si), наблюдаются интенсивные линии кислорода O 1s, олова Sn $3d_{3/2,5/2}$, Sn 4d, углерода C 1s и Оже-переходы $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ и $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ [14, 16, 19]. Линия C 1s четко выражена, что свидетельствует о достаточном количестве углеродсодержащих загрязнений, образующихся на поверхности в результате хранения образцов в лабораторных условиях. В спектре образца, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии (Epitaxy Sn/Si), помимо указанных выше, наблюдаются линии кремния Si 2p, Si 2s. Наблюдение линий буферного слоя кремния является результатом малой толщины сформированного слоя эпитаксиального олова. Это означает что граница раздела слоев олово-кремний доступна для изучения. При этом линия кислорода O 1s по своей интенсивности заметно превышает аналогичную в образце «Magnetron Sn/Si». Интенсивность этой линии, по нашему мнению, складывается из сигнала от естественно окисленного верхнего эпитаксиального слоя Sn, а также от атомов кислорода, связанных с поверхностью буферного слоя кремния. Это наблюдение, по нашему мнению, является результатом диффузии атмосферного кислорода через эпитаксиальный слой олова к его границе с более электроотрицательным кремнием буферного слоя. Линия углерода C 1s также достаточно интенсивная, что может свидетельствовать о наличии достаточно большого количества углерода на поверхности данного образца в виде углеродсодержащих загрязнений.

Для детального анализа физико-химического состояния поверхностей и границ раздела исследованных образцов были сняты спектры основных остовных линий олова и кислорода с высоким разрешением. На рис. 2 представлены XPS спектры олова Sn $3d_{5/2}$ эталонного диоксида олова SnO₂ [15], эпитаксиального «Epitaxy Sn/Si» и магнетронного «Magnetron Sn/Si» в интервале энергий связи 483–491 эВ. Видно, что Sn $3d_{5/2}$ линия образца, полученного магнетронным распылением, однокомпонентная с энергией связи 486.7 эВ, что несколько ниже значения энергии связи этой линии для эталонного диоксида олова SnO₂, которая составляет 487.2 эВ [14–16]. Такое значение энергии связи атомов олова говорит об относительно неполном окислении до SnO₂ поверхности образца «Magnetron Sn/Si» и соответствует значению энергии связи для промежуточного оксида SnO_{2-x}, ранее показанного в работах [15, 20, 21], например, для поверхности металлической фольги. В спектре образца «Epitaxy Sn/Si», полученном методом молекулярно-

лучевой эпитаксии, наблюдается две компоненты при энергиях связи 487.5 эВ и 486.0 эВ соответственно (рис. 2). Высокоэнергетическая компонента показывает значение энергии связи, близкое к эталонному образцу SnO₂. Низкоэнергетическая компонента малой интенсивности соответствует энергии связи атомов олова в монооксиде SnO, уточненной в [20]. Таким образом, поверхность изученных слоев олова «Magnetron Sn/Si» толщиной 30 нм является однофазной и характеризу-

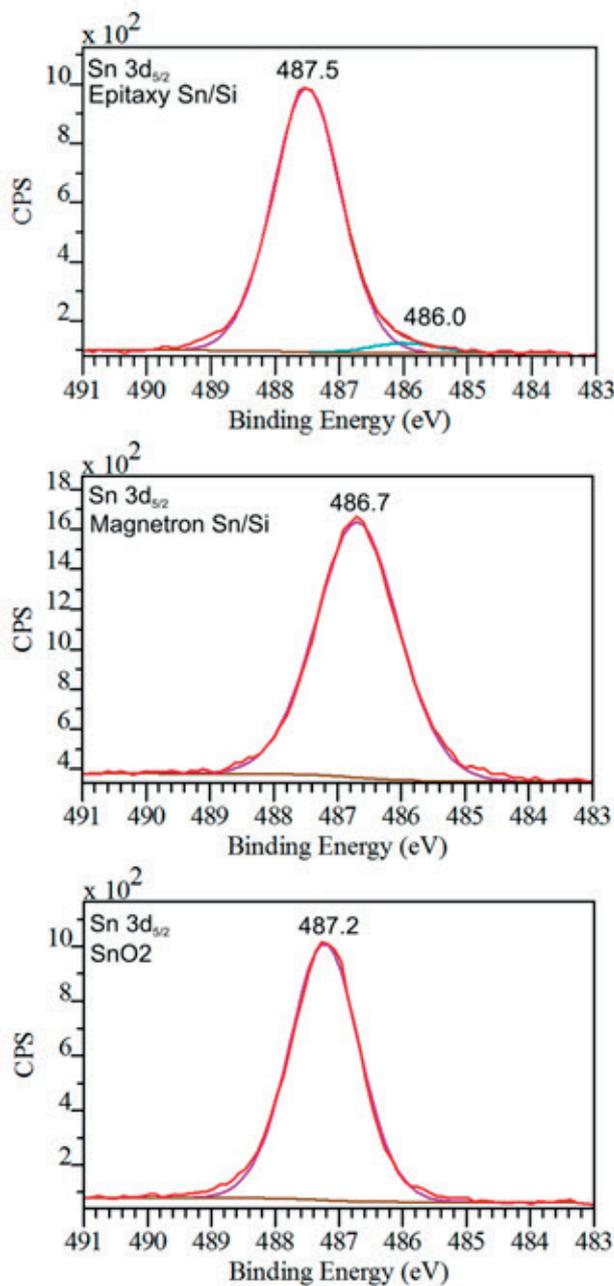


Рис. 2. XPS спектры Sn $3d_{5/2}$ эталонного SnO₂ и исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев олова

ется промежуточным «поверхностным» оксидом олова SnO_{2-x} . Формирование такого оксида происходит при достаточном количестве атомов олова в слое, доступном для естественного окисления при хранении в лабораторных условиях. Толщина эпитаксиального слоя олова предельно мала, к тому же под ним находится поверхность более электроотрицательного буферного кремния. В процессе взаимодействия с атмосферным кислородом при хранении в лабораторных условиях происходит полное окисление атомов олова всего эпитаксиального слоя с образованием тонкого переходного слоя SnO . Этот слой, по нашему мнению, граничит с буферным слоем кремния, который также окисляется в результате диффузии атмосферного кислорода, как это было предположено выше, при рассмотрении интенсивностей основных линий олова и кислорода обзорного спектра. Взаимное окисление границы раздела эпитаксиальных слоев олова и кремния происходит до установления состояния равновесия, сохраняя тонкий переходной слой олова в состоянии SnO . Детальное изучение тонкой структуры фотоэлектронных спектров $2p$ состояний кремния с высоким разрешением видится нам приоритетной задачей при дальнейшем изучении эпитаксиальных структур олово-кремний.

На рис. 3 представлены XPS O 1s спектры эталонного SnO_2 и исследованных образцов эпитаксиального «Epitaxy Sn/Si» и магнетронного «Magnetron Sn/Si» слоев олова. Спектр образца «Magnetron Sn/Si» имеет две компоненты с энергией связи 530.5 эВ и энергией связи 532.1 эВ, которые соответствуют атомам кислорода в поверхностном оксиде SnO_{2-x} [15, 20, 21] и различного вида соединениям кислорода атмосферы, адсорбированным поверхностью [см., например, 14-16]. В образце с эпитаксиальным нанослоем олова в спектре O 1s наблюдаются 3 компоненты при энергиях 531.5, 532.6 и 533.3 эВ. Состояния атомов кислорода с энергией связи 531.5 эВ близки к диоксиду SnO_2 (рис. 3). Незначительное увеличение энергии связи состояний атомов кислорода (как и атомов олова, см. выше) может быть связано с влиянием дополнительного заряда поверхности, создаваемого слоистой структурой образца при ее фазовых превращениях в результате естественного окисления [12]. Компоненты O 1s спектра с энергией связи 533.3 и 532.6 эВ связываются нами с различного вида соединениями кислорода атмосферы, адсорбированными поверхностью [см., например, 14–16] и наблюдаются в спектре эталонного SnO_2 (рис. 3). Однако пик при 532.6 эВ имеет значительно большую интенсивность по сравнению с

эталонном SnO_2 , что связано с энергиями связи оксида кремния, имеющими близкое значение. Это подтверждает высказанные выше предположение об окислении буферного слоя кремния, находящегося под эпитаксиальным слоем олова. Наконец то, что в спектре O 1s образца «Magnetron Sn/Si» мы не наблюдаем состояния при энергии связи ~ 533.3 эВ, говорит о несколько отличных условиях хранения этого образца.

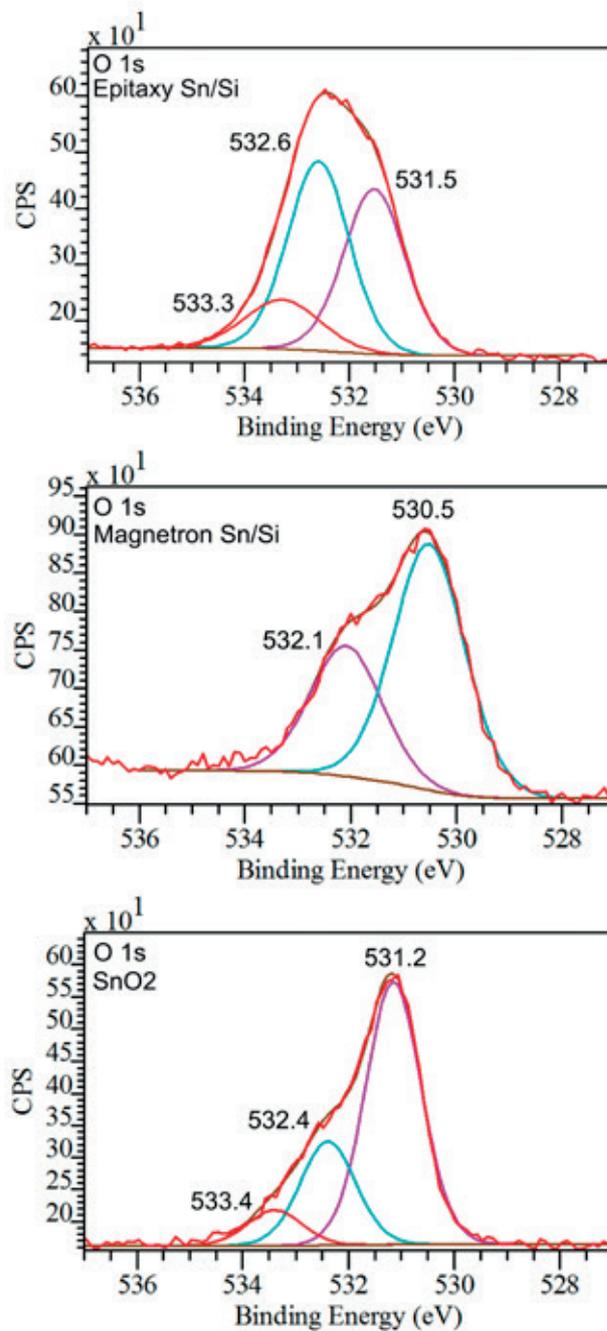


Рис. 3. XPS спектры O 1s эталонного SnO_2 и исследуемых образцов эпитаксиального (Epitaxy Sn/Si) и магнетронного (Magnetron Sn/Si) слоев олова

4. Выводы

В работе изучено физико-химическое состояние поверхности тонких слоев олова, полученных методом магнетронного распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии после хранения в лабораторных условиях. Наблюдается общее согласие данных по анализу синхротронных фотоэлектронных спектров, в том числе высокого разрешения для линий Sn $3d_{5/2}$ и O 1s. Показаны различия в составе поверхностных слоев изученных структур. При использовании метода магнетронного распыления для формирования 30 нм слоя Sn с последующим хранением в лабораторных условиях образуется однофазная поверхность естественного оксида олова SnO_{2-x}. Слой олова, сформированный методом молекулярно-лучевой эпитаксии, после хранения такой же длительности в лабораторных условиях полностью окисляется до SnO₂. Поверхность буферного слоя кремния подвергается окислению атомами атмосферного кислорода в результате их диффузии через эпитаксиальный слой олова, при этом формируется тонкий переходной слой SnO. Полученные результаты могут быть использованы при управляемом формировании функциональных нанослоев системы олово-кислород и структур на их основе для различных задач, например, при создании современных микроэлектронных устройств.

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. Kong Y., Li Y., Cui X., ... Wang Y. SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review. *Nano Materials Science*. 2022;4: 339–350. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.006>
2. Huang J., Yu K., Gu C., ... Liu J. Preparation of porous flower-shaped SnO₂ nanostructures and their gas-sensing property. *Sensors and Actuators B*. 2010;147: 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.085>
3. Turishchev S., Schleusener A., Chuvenkova O., ... Sivakov V. Spectromicroscopy studies of silicon nanowires array covered by tin oxide layers. *Small*. 2023;19 (10): 22063221-6. <https://doi.org/10.1002/smll.202206322>
4. Wu Q.-H., Li J. Sun S.-G. Nano SnO₂ gas sensors. *Current Nanoscience*. 2010;6: 525–538. <https://doi.org/10.2174/157341310797574934>
5. Vilaseca M., Coronas J., Cirera A., Cornet A., Morante R. J., Santamaria J. Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films. *Sensors and Actuators B*. 2007;124: 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.009>
6. Shaposhnik A. V., Shaposhnik D. A., Turishchev S. Yu., ... Morante J. R. Gas sensing properties of individual SnO₂ nanowires and SnO₂ sol-gel nanocomposites. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 1380–1390. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.136>
7. Gaggiotti G., Galdikas A., KaEiulis S., Mattogno G., Setkus A. Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 1995;24-25: 516–519. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85111-9](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85111-9)
8. Kwoka M., Ottaviano L., Passacantando M., Santucci S., Czempik G., Szuber J. XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation. *Thin Solid Films*. 2005;490: 36 – 42. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.014>
9. Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Lukin A. N., Domashevskaya E. P. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999;59 (1): 26–29. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00162-8)
10. 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>
11. Gangwar A. K., Godiwal R., Jaiswal J., ... Singh P. Magnetron configurations dependent surface properties of SnO₂ thin films deposited by sputtering process. *Vacuum*. 2020;177: 109353-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109353>
12. Hufner S. (ed.) Very high resolution photoelectron spectroscopy. In: *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg; 2007. 397 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-68133-7>
13. Jimenez V. M., Mejias J. A., Espinos J. P., Gonzalez-Elipe A. R. Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO₂ deposited on SiO₂. *Surface Science*. 1996;366: 545–555. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00831-x](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00831-x)
14. 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>
15. 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>

16. Crist B. V. *XPS International Inc.*, 1999. V. 1. Режим доступа: www.xpsdata.com
17. 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)
18. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G. Nano PES 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>
19. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E. *Handbook of Auger electron spectroscopy. Second Edition*. Physical Electronics Industries, Inc; 1976.
20. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., ... Турищев С. Ю. Исследования коммерческих образцов металлической оловянной фольги и оксидов SnO и SnO₂ методом фотоэлектронной спектроскопии в двух диапазонах энергий синхротронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(4): 513–522. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_015.pdf
21. Turishchev S. Yu., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., ... Sivakov V. XPS investigations of MOCVD tin oxide thin layers on Si nanowires array. *Results in Physics*. 2018;11: 507–509. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.046>
- 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, 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
<https://orcid.org/0009-0005-5352-9594>
- 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 17.10.2023; одобрена после рецензирования 04.12.2023; принята к публикации 06.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Аннотации на английском языке

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>

Probing molecular interactions, electronic properties, and reactivity of monoamine neurotransmitters in different protonation states via quantum chemical investigation

Y. H. Azeez¹, K. A. Othman², R. A. Omer^{2,3}, A. F. Qader²

¹University of Halabja, College of Science, Department of Physics, Halabja, Iraq

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Health, Koya University, Danielle Mitterrand Boulevard, Koya KOY45, Kurdistan Region – F.R., Iraq

³Knowledge University, College of Pharmacy, Department of Pharmacy, Erbil 44001, Iraq

Abstract

Amphetamine, dopamine, norepinephrine, serotonin, and tryptamine are a group of monoamine neurotransmitters that regulate diverse brain functions. This work examined these compounds' neutral, protonated, and deprotonated, structural, energetic, and optical properties using quantum chemistry methods. Noncovalent interactions (NCI) and reduced density gradient (RDG) investigations revealed weak intermolecular forces and electron density distribution. The RDG values were observed to span from 0.12 to 0.43, indicating varying degrees of repulsion or attraction. The hydrogen bonding patterns and their strength and nature were also investigated using the Atoms in Molecules (AIM) and B3LYP methods. The quantification was done using $\nabla^2 \rho(r)$, $H(r)$, and energy density values, which showed a variation from -0.014 to 0.026 Hartree/Bohr³, reflecting covalent or electrostatic interactions. A comparison was made between the compounds based on their physical and chemical attributes, such as polar surface area (ranging from 41.81 to 86.71 Å²), rotatable bonds (which were identical), and proton affinity (a measure of stability). Lewis structures and natural bond orbital (NBO) analysis showed resonance and electron delocalization. The study also examined their molecular orbitals (MOs) and found that protonation and deprotonation could significantly change their electronic characteristics, including the energies of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO), the energy gap, and the shape and size of their lobes. The nonlinear optical properties were also assessed, affected by polarizability and hyperpolarizability indices, ranging from 2.267 a.u. (Dopamine) to 7.891 a.u. (Protonated Serotonin). These properties pointed to the applications of these compounds in optical devices.

Keywords: Quantum chemistry, Molecular interactions, Monoamine neurotransmitters, electronic properties, and Protonation states

Acknowledgments: We would like to thank the heads of the chemistry departments at Koya University for their support.

For citation: Azeez Y. H., Othman Kh. A., Omer R. A., Qader A. F. Probing molecular interactions, electronic properties, and reactivity of monoamine neurotransmitters in different protonation states via quantum chemical investigation. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 379–406. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>

Для цитирования: Азиз Ю. Х., Осман Х. А., Омер Р. А., Кадер А. Ф. Квантово-химическое исследование молекулярных взаимодействий, электронных свойств и реакционной способности моноаминных нейромедиаторов в различных состояниях протонирования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 379–406. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12214>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>

Formation of silver nanocrystals in Ag-Si composite films obtained by ion beam sputtering

K. A. Barkov¹, V. A. Terekhov¹, D. N. Nesterov¹, K. E. Velichko^{1,2}, S. A. Ivkov¹, N. S. Buylov^{1,2}, S. V. Kannykin¹, I. E. Zanin¹, B. V. Agapov^{1,2}, S. V. Rodivilov², E. S. Kersnovsky¹, I. V. Polshin¹, S. V. Ryabtsev¹, M. V. Grechkina¹, A. V. Sitnikov³

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Research Institute of Electronic Technology,

5 Staryh Bolshevikov st., Voronezh 394033, Russian Federation

³Voronezh State Technical University,

84 20 letiya Oktyabrya st., Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

Nanostructured composite films based on Ag-Si containing silver nanoparticles are used as a material for SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy) substrates, plasmonic back reflector, nanoplasmonic sensors, nonlinear optics devices, memristor structures, etc. Due to the widespread use of nanocomposite films based on Ag-Si, there is a need to develop simple and affordable methods for their production compatible with semiconductor technology. Therefore, this work is devoted to the production of an Ag₈₀Si₂₀ nanocomposite film with a high silver content (80 at.%) by ion-beam sputtering with simultaneous control of the morphology, structure, phase composition and electrical properties of the manufactured sample. As a result of complex studies using X-ray diffraction, ultra-soft X-ray emission spectroscopy, SEM and AFM microscopy, it was found that the film is a nanocomposite material based on silver nanoparticles with an average size of ~15÷30 nm. At the same time, some silver nanoparticles are in direct contact, while some Ag nanoparticles are isolated from each other by a shell of silicon dioxide SiO₂ and amorphous silicon *a*-Si. Such a nanogranulated structure of the Ag₈₀Si₂₀ film causes



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

the presence in the test sample of the effect of switching from a high-resistance state (880 Ohm) to a low-resistance state (~1 Ohm) under the action of a voltage of ~ 0.2 V. As a result of the formation of conductive filaments (CF) of Ag atoms in the dielectric layer between the silver granules.

Keywords: Silver nanoparticles, Ag NPs, Ag-Si films, Ultra-soft X-ray emission spectroscopy, Ion-beam sputtering

Funding: This work was funded by the Russian Science Foundation, under grant number 23-79-10294, <https://rscf.ru/project/23-79-10294/>

Acknowledgments: The research results were partially obtained using the equipment of the Voronezh State University's Center for Collective Use. URL: <http://ckp.vsu.ru>

For citation: Barkov K. A., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Velichko K. E., Ivkov S. A., Buylov N. S., Kannykin S. V., Zanin I. E., Agapov B. V., Rodivilov S. V., Kersnovsky E. S., Polshin I. V., Ryabtsev S. V., Grechkina M. V., Sitnikov A. V. Formation of silver nanocrystals in Ag-Si composite films obtained by ion beam sputtering. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 407–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12216>

Electrophysical properties of PIN photodiodes of the 2.2-2.6 μm range based on InGa(Al)As/InP heterostructures with a metamorphic buffer layer

E. I. Vasilkova¹, E. V. Pirogov¹, K. Yu. Shubina¹, K. O. Voropaev², A. A. Vasil'ev², L. Ya. Karachinsky^{1,3}, I. I. Novikov^{1,3}, O. V. Barantsev¹, M. S. Sobolev

¹Alferov University,

8/3 Khlopina st., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

²JSC "OKB-Planeta",

13a, room 1n Bolshaya Moskovskaya st., Velikiy Novgorod 173004, Russian Federation

³ITMO University

49, bldg. A Kronverksky pr., Saint Petersburg 197101, Russian Federation

Abstract

Due to a large number of applications in the near and short-wave IR spectrum and a relatively high detectivity, PIN photodiodes based on epitaxial InGa(Al)As/InP heterostructures are of a great scientific interest. The operational spectral range of such photodetectors is up to 2.6 μm . However, to reach such wavelengths it is necessary to synthesize heterostructures with metamorphic buffer layers. In our study, we investigated the current-voltage and capacitance-voltage characteristics of PIN photodiodes based on InGa(Al)As/InP heterostructures with an original metamorphic buffer layer and an $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$ absorbing layer grown by means of molecular beam epitaxy.

The photodiode chips were formed using standard post-growth processing techniques. The diameter of the photosensitive area of the obtained diodes was 140 μm . The dark currents and the shunt resistance were ~ 300 nA and ~ 25 k Ω at the voltage of -10 mV respectively. Therefore, the suggested metamorphic buffer layer effectively eliminates threading dislocations in the active area of the heterostructure. The obtained heterostructures with metamorphic buffer layers can be used to produce IR photodetectors for the spectral range of 2.2-2.6 μm .

Keywords: Molecular beam epitaxy, Metamorphic buffer layers, Near IR photodetectors, Current-voltage characteristic, Capacitance-voltage characteristic, Dark currents

Funding: The study was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignments No. FSRM-2023-0006 and FSRM-2023-0007 and by the Russian Science Foundation, research project No. 22-79-00146.

For citation: Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Shubina K. Yu., Voropaev K. O., Vasil'ev A. A., Karachinsky L. Ya., Novikov I. I., Barantsev O. V., Sobolev M. S. Electrophysical properties of PIN photodiodes of the 2.2-2.6 μm range based on InGa(Al)As/InP heterostructures with a metamorphic buffer layer. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 417–423. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12216>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12217>

Effect of plasmonic Au nanoparticles on IR luminescence of Ag₂S quantum dots

I. G. Grevtseva, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, S. V. Aslanov, A. N. Latyshev, M. S. Astashkina

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Luminescent manifestations of the interaction of Ag₂S quantum dots (QDs) with Au nanorods (NRs) depending on the overlap degree of the corresponding luminescence bands and plasmon resonance peaks have been experimentally established. Under spectral resonance conditions, the possibility of controlling the intensity of QDs luminescence by changing the interaction with Au NRs by varying the distance between the components of the plasmon-exciton mixture has been demonstrated. In turn it determines the influence of the near-field of metal nanoparticles on photoprocesses in Ag₂S QDs.

The detuning of the spectral resonance due to the change in the Au QDs length leads to the asymmetry of the spectral contour of the Ag₂S QDs luminescence band, which may be due to the manifestation of the Fano effect during plasmon-exciton interaction, taking into account the inhomogeneous broadening of the corresponding bands.

Keywords: Quantum dot, Plasmonic nanoparticles, Plasmon resonance, IR luminescence, Plasmon-exciton interaction

Funding: The study was supported by the grant of the President of the Russian Federation (grant No. MK-3746.2022.1.2).

Acknowledgements: The results of transmission electron microscopy on a Libra 120 microscope were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Grevtseva I. G., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Aslanov S. V., Astashkina M. S. Effect of plasmonic Au nanoparticles on IR luminescence of Ag₂S quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 424–430. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12217>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

Formation of hybrid nanostructures based on Zn_{0.5}Cd_{0.5}S quantum dots and silver nanoparticles for nonlinear optical applications in the near ultraviolet

A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov, A. N. Latyshev

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The goal of this study was to establish optimal conditions for the formation of hybrid nanostructures based on quantum dots and metal nanoparticles with a nonlinear optical response in the near ultraviolet. The relevance of this study is confirmed by the need to create passive devices for controlling the parameters of laser radiation in the presence of semiconductor colloidal quantum dots (QDs) and plasmonic nanoparticles (NPs). Manifestations of interaction in the nonlinear optical response of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs and spherical Ag NPs (10 nm) in the field of laser pulses of 10 ns duration at a probing radiation wavelength of 355 nm have been established using the Z-scan method. Manifestations of the formation of hybrid nanostructures have been established using transmission electron microscopy and optical absorption and luminescence spectroscopy. The interaction of colloidal QDs and NPs was manifested as the recombination luminescence quenching of the former with a peak at a wavelength of 450–480 nm. For ensembles of colloidal Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs with an average size (2.0, 2.2, 2.4 nm), nonlinear refraction (defocusing) of 10 ns laser pulses in the near ultraviolet (355 nm) was established, the coefficient of which increased with increase in QDs. It has been established that during the interaction of Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs with Ag NPs, the suppression of nonlinear refraction was observed against the background of a twelvefold increase in the nonlinear absorption coefficient. It was concluded that the most probable reason for the observed changes in the nonlinear optical response is the polarizing effect of plasmonic Ag NPs.

Keywords: Nonlinear refraction, Nonlinear absorption, Quantum dot, Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, Plasmonic nanoparticle, Z-scan

Funding: The study was supported by the grant of the President of the Russian Federation No. MK-4408.2022.1.2.

Acknowledgements: the study of structural properties by transmission electron microscopy was carried out using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

For citation: Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N. Formation of hybrid nanostructures based on Zn_{0.5}Cd_{0.5}S quantum dots and silver nanoparticles for nonlinear optical applications in the near ultraviolet. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 431–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12218>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

Formation of smooth and microporous ZnO-based substrate material

A. M. Ismailov¹, A. E. Muslimov²

¹Dagestan State University,

43-a Magomet Gadzhiev st., Makhachkala 367000, Republic of Dagestan, Russian Federation

²National Research Centre “Kurchatov Institute”

1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

Abstract

The paper investigates the influence of the deposition temperature on the morphology and structural-phase composition of the ZnO-based substrate material with a thickness of over 50 μm during the magnetron sputtering of hot ceramic targets.

The study revealed the influence of the deposition temperature on the growth rate, morphology, and structural parameters of the ZnO single crystal precipitate. It was shown that the ZnO deposition rates during the spluttering of hot ceramic targets were ultra-high (up to 1.5 μm/min). The authors propose a method for the formation of both smooth and microporous ZnO-based substrate materials without using template technologies.

The results obtained in the work can be widely used in optoelectronics and nitride technologies.

Keywords: Zinc oxide, Hot target, Magnetron sputtering, Microporous Structure, substrates, Nitride technologies

Funding: This study was supported by Russian Science Foundation (grant No. 24-29-00696).

For citation: Ismailov A. M., Muslimov A. E. Formation of smooth and microporous ZnO-based substrate material *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 440–446. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12219>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

Influence of the nature of the organic acid salt on the current-voltage characteristics and electrochemical impedance spectra of anion-exchange membranes

T. V. Karpenko, V. V. Shramenko, N. V. Sheldeshov

Kuban State University,

149 Stavropol st., Krasnodar 350040, Russian Federation

Abstract

To improve the processes of obtaining and isolating organic acids from solutions, it is necessary to understand the processes occurring on heterogeneous and homogeneous anion-exchange membranes in contact with solutions of salts of organic acids when electric current flows through the membrane system.

The purpose of this paper was to study the effect of sodium salts of acetic, malonic, and citric acids on the current-voltage characteristics (CVC) and electrochemical impedance (ECI) spectra of heterogeneous and homogeneous anion-exchange membranes.

Heterogeneous Ralex AMH (Mega, Czech Republic) and homogeneous Lancyтом® AHT (LANRAN, China) membranes in contact with 0.1 mol-eq/L solutions of neutral and acidic sodium salts of acetic, malonic and citric acids were studied. In solutions of neutral salts, the current-voltage characteristics of both membranes have a traditional form typical for mineral salt solutions, with the exception of the homogeneous Lancyтом® AHT membrane in a sodium malonate solution. In the latter case and in solutions of acidic salts of these acids CVC of both membranes are nonlinear at currents less than the limiting. This is caused by proton transfer reactions between water molecules and carboxyl groups of acid anions or acid molecules and, as a result, the rate constant of dissociation of water molecules in solutions of

organic acidic salts increased by many orders of magnitude. By the appearance of additional semicircles in the spectra, ECI frequency spectra allow identifying the occurrence of new processes in the membrane system when an electric current flows through it.

In most cases, the results of impedance measurements of the studied systems are consistent with the results of voltammetry, although the protonation-deprotonation processes in solution with the participation of organic acid anions are not reflected in the frequency spectra of a heterogeneous membrane. This feature may have been caused by a greater intensity of electroconvection near the surface of heterogeneous anion-exchange membranes as compared to homogeneous anion-exchange membranes.

Keywords: Anion-exchange membrane, Voltammetry, Impedance measurement, Organic acid, Protonation-deprotonation reaction

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00660, <https://rscf.ru/project/23-23-00660/>

For citation: Karpenko T. V., Shramenko V. V., Sheldeshov N. V. Influence of the nature of the organic acid salt on the current-voltage characteristics and electrochemical impedance spectra of anion-exchange membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 447–455. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12220>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>

Synthesis of nanoscale nickel (II) ferrite and a study of its catalytic and sorption activities towards methyl orange

A. A. Meshcheryakova¹, E. V. Tomina^{1,2}, S. A. Titov¹, Nguyen Anh Tien³, A. I. Dmitrenkov²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov

8 Timiryazeva st., Voronezh 394087, Russian Federation

³Ho Chi Minh City University of Education,

280. An Duong Vuong st., District 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract

Nanoscale magnetic spinel ferrites are attracting an increased attention as functional materials for catalysis and sorption. Such catalysts and sorbents are advantageous due to their chemical stability in aggressive media, their thermal stability, a large area of specific surface, and high saturation magnetization, which allows using them to create magnetically controlled functional materials. This article presents the results of the synthesis of nickel (II) ferrite nanopowder, its characterization, and a study of its catalytic and sorption activities towards methyl orange dye.

X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize nanocrystalline NiFe₂O₄ synthesized by citrate combustion. The nickel spinel was tested as a catalyst of Fenton-like reaction of oxidative degradation of methyl orange under UV irradiation of $\lambda = 270$ nm. The study involved differentiation of oxidation during dye sorption on a NiFe₂O₄ nanoscale catalyst. The oxidative degradation of the pollutant under ultraviolet irradiation in the presence of a catalyst was satisfactorily described by a pseudo-first-order model, the rate constant of the reaction was 0.0191 min⁻¹. The degree of methyl orange destruction reached 99% 150 minutes after the beginning of the reaction. A parallel experiment without the addition of hydrogen peroxide to the dye solution allowed assessing the sorption capacity of nanoscale nickel (II) ferrite. After 150 minutes, the concentration of the dye decreased by 7.5% due to its sorption, the equilibrium sorption capacity of NiFe₂O₄ was low (0.132 mg/g). This indicates that the methyl orange solution decolorizes mainly due to its catalytic oxidative degradation according to the Fenton reaction.

This allows considering nanoscale nickel ferrite as a promising material for wastewater treatment by deep oxidation of organic pollutants.

Keywords: Nickel ferrite, Nanopowder, Photocatalysis, Fenton reaction

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Acknowledgements: The research results were partially obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

For citation: Meshcheryakova A. A., Tomina E. V., Titov S. A., Nguyen A. T., Dmitrenkov A. I. Synthesis of nanoscale nickel (II) ferrite and a study of its catalytic and sorption activities towards methyl orange. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 456–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

Features of the local activation of aluminum in the presence of bicarbonate ions

T. A. Minakova¹, S. A. Kaluzhina², E. N. Aksyonova²

¹Air Force Military Educational and Scientific Centre “Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy”,

54a Starykh Bol'shevikov ul., Voronezh 394064, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The purpose of the article is to study the effect of bicarbonate ions on the local activation of aluminum at a temperature of 25 °C.

The features of local activation of aluminum in the presence of bicarbonate ions ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ M) were studied using the methods of voltammetry, chronoamperometry, optical and scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis.

As a result, we established the range of sodium bicarbonate concentrations, in which there is local activation of aluminum; obtained experimental data on the dependence of the main quantitative characteristics of the process (potential of pitting formation, potential of local activation, and induction period) on the concentration of sodium bicarbonate. Formal kinetic approach was used to propose a mechanism for the local activation of aluminum in hydrocarbonate media.

Keywords: Sodium bicarbonate, Aluminum, Local activation, Passivation, Voltammetry, Chronoamperometry, Scanning electron microscopy

For citation: Minakova T. A., Kaluzhina S. A., Aksenova E. N. Features of the local activation of aluminum in the presence of bicarbonate ions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 464–473. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

Для цитирования: Минакова Т. А., Калужина С. А., Аксёнова Е. Н. Особенности локальной активации алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 464–473. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12277>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

The effect of the chemical compositions of palladium alloys on their hydrogen permeability

N. B. Morozova^{1,2}, A. I. Dontsov^{1,2}, D. A. Pogorelova¹, T. V. Dubovitskaya²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Baikova Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences,

49 Leninsky pr., Moscow 119334, Russian Federation

Abstract

The purpose of the article is to identify the effect of the alloying element in palladium alloys on their parameters of hydrogen permeability. Cyclic voltammetry and anodic-cathodic chronoamperometry were used to study the electrochemical behavior of cold-rolled alloys of Pd-5Pb, Pd-6Ru, and Pd-7Y systems (wt. %) in the processes of atomic hydrogen injection and extraction in a deaerated aqueous solution of 0.1 M H₂SO₄.

The study identified the role of lead, ruthenium, and yttrium in the processes of atomic hydrogen injection and ionization. Voltammetry and chronoamperometry data indicate a higher ionization rate for the Pd-6Ru alloy. The parameters of hydrogen permeability calculated from the cathodic current drops show that the hydrogen permeability of alloys varies in the series: Pd-6Ru > Pd-7Y > Pd-5Pb. The effective constant of the injection rate coincides for all alloys within the measurement error, whereas the effective constant of the extraction rate of atomic hydrogen is higher for Pd-5Pb. The marginal solubility of ruthenium in the Pd-6Ru alloy contributes to the passivation of grain boundaries in the alloy with excess ruthenium. As a result, there is preferential movement of hydrogen solely along the grain body. This results in higher hydrogen permeability.

Keywords: palladium, Pd-7Y, Pd-5Pb, Pd-6Ru alloys, hydrogen permeability, atomic hydrogen, phase-boundary transition, membrane separation

Funding: This study was supported by the Russian Science Foundation as part of the project No. 23-19-00767.

For citation: Morozova N. B., Dontsov A. I., Pogorelova D. A., Dubovitskaya T. V. The effect of the chemical compositions of palladium alloys on their hydrogen permeability. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 474–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12222>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

Mechanical properties and catalytic activity of the Cu-36Pd (at. %) alloy foil surface after cleaning

N. B. Morozova^{1,2}, A. I. Dontsov^{1,2}, T. N. Khmelevskaya¹

¹Baykova Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences,

49 Leninsky pr., Moscow 119991, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The purpose of the study was to evaluate the effect of mechanical treatment and ion sputtering on hydrogen sorption and the mechanical properties of the surface of the membrane foil of the Pd-Cu solid solution system obtained by rolling.

The efficiency of mechanical and ion beam treatment in cleaning of the surface of membrane foil of the Pd-Cu solid solution system obtained by rolling was assessed using cyclic voltammetry, Auger electron spectroscopy and atomic force microscopy.

It was established that ion beam treatment (Ar⁺) and mechanical treatment reproduce the elemental composition of the surface, corresponding to the original composition of the solid solution, and forms a developed relief. The change in the asymmetry of the relief roughness after ion-beam treatment indicates the formation of microcracks on the foil surface, which reduce hardness and plasticity. Ion-beam surface treatment also contributes to the cleaning of the surface from rolling artefacts, which leads to a twofold increase in the ionization rate of atomic hydrogen, compared to a sample subjected to mechanical treatment.

Keywords: Cu-36Pd (at. %) solid solution, thin foil, surface cleaning, voltammetry, atomic force microscopy, nanoindentation

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-19-00767 (<https://rscf.ru/project/23-19-00767/>)

For citation: Morozova N. B., Dontsov A. I., Khmelevskaya T. N. Mechanical properties and catalytic activity of the Cu-36Pd (at. %) alloy foil surface after cleaning. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12223>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

Photoluminescence of GaPNAs/GaP(N) superlattices and bulk GaPN layers on GaP substrates

E. V. Nikitina^{1,2}, M. S. Sobolev², E. V. Pirogov², I. S. Makhov³, A. M. Nadtochiy³, E. I. Vasilkova², N. V. Kryzhanovskaya³

¹Ioffe Institute,

26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

²Alferov University,

8/3 Khlopina st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³HSE University Saint Petersburg,

16 Soyuz Pechatnikov st., St. Petersburg 194100, Russian Federation

Abstract

The addition of a few percent of nitrogen to GaP or GaPAs allows obtaining GaPNAs solid solutions that are lattice-matched to the silicon substrate over a wide range of band gaps, which makes it possible to obtain optoelectronic silicon integrated circuits. However, materials with a small fraction of nitrogen are understudied due to the difficulty in epitaxial growth of quaternary solid solutions with three materials of group V. The purpose of the study was the investigation of the influence of the substrate temperature during the epitaxial growth of dilute nitride materials (GaPN solid solution and GaPNAs/GaP(N) superlattices) on their optical properties, as well as the influence of the growth temperature and superlattice design on the bandgap of the resulting material.

It was shown that there is an optimal growth temperature for samples: at temperatures below the optimal, non-radiative recombination at defects predominates, and at a temperature higher than the optimal one, the solid solution of the GaPN layer material decomposes into components with a larger and smaller fraction of nitrogen. Studies were also carried out on the decay of photoluminescence intensity over

time in the studied structures at room temperature, which allowed us to evaluate the influence of growth parameters and structure design on the lifetime of nonequilibrium charge carriers. The best lifetime for structures with superlattices was obtained for the GaPNs/GaPN superlattice and amounted to ~0.2 ns.

As a result, the optimal growth temperatures were determined for bulk GaPN layers and for GaPNs/GaP(N) superlattices, which leads to an increase in the PL intensity and lifetime of the carrier.

Keywords: GaPN(As), Superlattices, Photoluminescence

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation No. 23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>). The optical properties of the samples were analyzed on a unique setup “Complex optoelectronic unit of the National Research University Higher School of Economics - St. Petersburg”.

For citation: Nikitina E. V., Sobolev M. S., Pirogov E. V., Makhov I. S., Nadtochiy A. M., Vasilkova E. I., Kryzhanovskaya N. V. Photoluminescence of GaPNs/GaP(N) superlattices and bulk GaPN layers on GaP substrates. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12225>

A molecular dynamics simulation of the release of desloratadine from alloys containing polyvinylpyrrolidone

Yu. A. Polkovnikova, M. Belal, A. I. Slivkin

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Computer modeling is currently a promising technique used in pharmaceutical technologies to develop drug compositions. Molecular dynamics has provided space and time resolutions unavailable during experiments and thus has greatly extended the capabilities of chemistry and some other areas. Molecular dynamics stimulations are very important for the development of solid drug dispersions. The purpose of this study is to simulate the molecular dynamics of the release of desloratadine from alloys containing polyvinylpyrrolidone-10000 into the dissolution medium.

The release of desloratadine from alloys containing polyvinylpyrrolidone-10000 was simulated by the method of molecular dynamics (Gromacs 2023 program, Amber 99 force field). The study involved calculating van der Waals energies of interaction between desloratadine and PVP and desloratadine and water and the proportion of desloratadine molecules that lost their bonds with PVP. The desloratadine molecule was considered released into water provided that it did not bind either to the polymer or water.

It was found that the degree of desloratadine release from PVP into the aqueous medium was the highest at a ratio of 1:1 (24.56±2.08%), and the lowest at ratios of 1:2 and 1:5 (8.27±1.79 and 8.65±0.98%, respectively). At a ratio of 1:1, the average energy of interaction between desloratadine with PVP per one molecule of desloratadine was the highest (−36.13±0.62 kJ/mol) when the energy of interaction between desloratadine and water was low (−52.03±0.82 kJ/mol), which indicates that desloratadine involvement in the solvation and desorption processes was the highest at this ratio. The average energy of interaction between desloratadine and the polymer was the lowest at a ratio of 1:5 (−52.03±0.82 kJ/mol) when the energy of interaction between desloratadine and water was −44.45±1.60 kJ/mol. This fact indicates a low intensity of the desorption and solvation processes at this ratio.

Keywords: release, desloratadine, polyvinylpyrrolidone, molecular dynamics

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

For citation: Polkovnikova Yu. A., Belal M., Slivkin A. I. A molecular dynamics simulation of the release of desloratadine from alloys containing polyvinylpyrrolidone. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12225>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

Preparation and properties of conversion phosphate-containing coatings on magnesium alloys doped with rare earth elements

A. V. Pospelov¹, A. A. Kasach², A. R. Tsyganov¹, I. I. Kurilo¹

¹Belarusian State Technological University, Department of Physical, Colloid, and Analytical Chemistry,

13a Sverdlova ul., Minsk 220006, Republic of Belarus

²Belarusian State Technological University, Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials,

13a Sverdlova ul., Minsk 220006, Republic of Belarus

Abstract

The purpose of our study was to synthesize and analyze the structure, qualitative and quantitative composition, and protective properties of phosphate-containing conversion coatings on WE43, ZRE1, and QE22 magnesium alloys doped with rare earth elements in the Hank's Balanced Salt Solution.

Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, and X-ray phase analysis methods were used to study the morphology, microstructure, the elemental and phase compositions of QE22, ZRE1, and WE43 magnesium alloys doped with rare earth elements, as well as conversion coatings formed on their surface during phosphating. Linear voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were used to study the kinetic properties of corrosion of the analyzed samples in the Hank's Balanced Salt Solution (pH = 7.4) imitating the human body environment before and after phosphating.

The study showed that the phosphating of magnesium alloys doped with rare earth elements results in the formation of low-soluble fine-grained coatings with a pronounced crystal structure and a thickness from 16 to 21 μm. The obtained conversion coatings are characterized by the following elemental composition: Ca ≈ 40 wt.%; P ≈ 15 wt.%; and O ≈ 35 wt.%. The crystal structure of phosphate-containing coatings is presented by the brushite phase (CaHPO₄·2H₂O).

The electrochemical studies of the corrosion behavior of magnesium alloys in the model Hank's Balanced Salt Solution (pH = 7.4) demonstrated that the corrosion current density decreases in the sequence QE22, ZRE1, WE43 and is i_{corr} , A/cm²: 5.2·10⁻⁵; 2.5·10⁻⁵; 2.0·10⁻⁵. The obtained conversion coatings based on brushite reduce the corrosion rate of QE22, ZRE1, and WE43 magnesium alloys by 15.2, 7.8, and 6.3 times, respectively.

Keywords: Magnesium, Rare earth elements, Conversion coating, Brushite, Corrosion

Funding: The study was funded by the Ministry of Education of the Republic of Belarus as part of the State Research Program “Mechanics, metallurgy, and diagnostics in machinery construction” (2021–2023), subprogram “Electroplating”, order No. 4.08: “Obtaining implant materials based on titanium alloys and biodegradable magnesium alloys with enhanced anticorrosive and biocidal properties” (state registration No. 20212333).

Acknowledgements: studies using scanning electron microscopy were carried out using the equipment of the Centre for Physico-Chemical Research Methods of the Belarusian State Technological University.

For citation: Paspelau A. V., Kasach A. A., Tsyganov A. R., Kurilo I. I. Preparation and properties of conversion phosphate-containing coatings on magnesium alloys doped with rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 504–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12226>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12227>

Residual strain evaluation in GaN/AlN multiperiod superlattices grown on SiC/Si

P. V. Seredin¹, Sh. Sh. Sharofidinov², D. L. Goloshchapov¹, N. S. Buylov¹, K. A. Ereemeev², S. A. Yusupova², S. A. Kukushkin³

¹Voronezh State University,

Universitetskaya pl. 1, Voronezh 394018, Russian Federation

¹Ioffe Institute,

26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Science,

61 Bolshoy prospekt V.O., St. Petersburg 199178, Russian Federation

Abstract

In our study, we formed a multilayer heterostructure consisting of periodic GaN and AlN layers by means of chloride-hydride epitaxial growth on a hybrid SiC/Si substrate synthesized using the method of the coordinated substitution of atoms.

A comprehensive study of the heterostructure by means of nanoscale mapping of elastic strain demonstrated that in the upper GaN layer the dual-axis strain σ_{xx} is minimal (~ -0.12 GPa). There is practically no strain in the superlattices located in the upper part of the heterostructure.

Keywords: GaN, AlN, Superlattice, Raman spectroscopy

Acknowledgements: Access to scientific equipment was provided by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, agreement No. FZGU-2023-0006 and 075-15-2021-1351. SiC/Si hybrid substrates were synthesized using the equipment of the unique scientific facility “Physics, Chemistry and Mechanics of Crystals and Thin Films” of Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences (St. Petersburg).

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Acknowledgments: Access to the scientific equipment granted by the grant of Ministry of science and higher education of Russia, grant number № FZGU-2023-0006 and № 075-15-2021-1351. Hybrid SiC/Si substrates were synthesized using the equipment of the unique scientific unit “Physics, Chemistry, and Mechanics of Crystals and Thin Films” (Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg)

For citation: Seredin P. V., Sharofidinov Sh. Sh., Goloshchapov D. L., Buylov N. S., Ereemeev K. A., Yusupova S. A., Kukushkin S. A. Residual strain evaluation in GaN/AlN multiperiod superlattices grown on SiC/Si. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 518–525. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12227>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12228>

Structural and spectroscopic studies of epitaxially overgrown GaN, n-GaN, and n⁺-GaN contact layers

P. V. Seredin¹, D. L. Goloshchapov¹, D. E. Kostomakha¹, Y. A. Peshkov¹, N. S. Buylov¹, A. A. Gaivoronskaya¹, A. M. Mizerov², S. N. Timoshnev², M. S. Sobolev², E. V. Ubyvov³, V. I. Zemlyakov⁴, P. P. Kutsko⁵, P. L. Parmon⁵

¹Voronezh State University,

Universitetskaya pl. 1, Voronezh 394018, Russian Federation

²Alferov University,

8/3 Khlopina st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³Saint-Petersburg State University,

7-9 Universitetskaya emb., St. Petersburg 199034, Russian Federation

⁴National Research University of Electronic Technology,

1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation

⁵Research Institute of Electronic Technology,

5 Staryh Bolshevnikov st., Voronezh 394033, Russian Federation

Abstract

The paper demonstrates that the technology of plasma-assisted molecular beam epitaxy (PA MBE) can be used to form epitaxially overgrown GaN, n-GaN, and n⁺-GaN contact layers with a high structural quality on virtual GaN/c-Al₂O₃ substrates under Ga-enriched conditions at relatively low growth temperatures of ~ 700 °C.

It was shown that the initial stage of growth of the contact layers was accompanied by effective filtration of dislocations threading from the buffer GaN layer of the virtual substrate formed by MOCVD.

The values of residual stresses calculated using the data of Raman microspectroscopy indicate a high structural quality of GaN, n-GaN, and n⁺-GaN contact layers regardless of the level of silicon doping.

The contact resistance reduced to the pad width determined using the transmission line method for the structure with n⁺-GaN contact layer was ~ 0.11 Ohm-mm and for the n-GaN contact layer it was ~ 0.5 Ohm-mm.

Keywords: Molecular beam epitaxy, GaN, n-GaN, and n⁺-GaN contact layers, Virtual substrate, Raman microspectroscopy

Funding: The study was carried out within the framework of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No. FZGU-2023-0006). GaN, n-GaN, and n⁺-GaN contact layers were synthesized in the framework of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FSRM-2023-0006.

Acknowledgements: The authors are grateful to V. V. Lundin, A. E. Nikolaev (Ioffe Physical-Technical Institute, Russia) and Iurii Kim (Aalto University School of Electrical Engineering, Finland) for providing GaN/c-Al₂O₃ templates for PA MBE synthesis of contact layers.

The authors also express their gratitude to the resource center of Saint Petersburg State University for the use of equipment: the TEM results presented in this paper were obtained using the equipment of the Interdisciplinary Resource Center “Nanotechnologies” of Saint Petersburg State University.

The research was carried out using the equipment of the Laboratory of Gallium Nitride and Silicon Electronics of Voronezh State University and the Research Institute of Electronic Technology.

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Kostomakha D. E. Peshkov Y. A., Buylov N. S., Gaivoronskaya A. A., Mizerov A. M., Timoshnev S. N., Sobolev M. S., Ubyivovk E. V., Zemlyakov V. I., Parmon P. L., Kutsko P. P. Structural and spectroscopic studies of epitaxially overgrown GaN, n-GaN, and n+-GaN contact layers. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 526–535. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12228>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

Nanocrystalline films based on YCrO₃ and LaCrO₃ yttrium and lanthanum chromites doped with strontium ions Sr²⁺ as a basis for semiconductor gas sensors

M. A. Yakimchuk, E. S. Eliseeva, V. F. Kostryukov

Voronezh State University,

Universitetskaya pl. 1, Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

For the production of gas-sensitive sensors, easily obtained nanostructured substances are required. Therefore, one of the most important scientific problems is the search for new compositions and an improvement in the used materials. The aim of this study was the creation of thin-film materials based on yttrium and lanthanum chromite nanopowders YCrO₃ and LaCrO₃, doped with strontium ions, and the identification of their gas-sensitive properties.

The synthesis of nanopowders was carried out by the sol-gel method for LaCrO₃ and the citrate method for YCrO₃. Doped powders were obtained using the same synthesis methods as the original samples. The phase and elemental composition of the obtained samples was determined. The result of this study demonstrated that the actual composition of the nanopowders is close to the nominal one. Gas-sensitive properties were determined by measuring the specific surface resistance of the obtained samples to the content of carbon monoxide CO with a concentration of 50 ppm.

It was found that the obtained samples possess *n*-type of conductivity and a good response to the presence of traces of carbon monoxide. Yttrium chromite-based nanofilms exhibit better gas-sensitive response compared to LaCrO₃. The maximum value was obtained for Y_{0.9}Sr_{0.1}CrO₃, demonstrating a gas sensitive response of 2.83 at a temperature of 200 °C.

Keywords: Semiconductors, Gas sensitivity, Yttrium chromite, Lanthanum chromite, Doping, Nanofilms, Nanopowders

Acknowledgements: The results of the research were obtained using the equipment of the Centre for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Yakimchuk M. A., Eliseeva E. S., Kostryukov V. F. Nanocrystalline films based on YCrO₃ and LaCrO₃ yttrium and lanthanum chromites doped with strontium ions Sr²⁺ as a basis for semiconductor gas sensors. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 536–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

Preparation of composite micro-nanofibers based on nano-sized magnetite by electrospinning

R. P. Yakupov¹, V. Yu. Buzko^{1,2,3}, S. N. Ivanin^{1,3}, M. V. Papezhuk¹

¹Kuban State University,

149 Stavropolskaya st., Krasnodar 350040, Russian Federation

²Kuban State Technological University,

2 Moskovskaya st., Krasnodar 350072, Russian Federation

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Kuban State Agrarian University named after I. T. Trubilin”,

13 Kalinina st., Krasnodar, 350044, Russian Federation

Abstract

Composite materials with magnetic fillers play an important role in a number of industries, from functional coatings in electronics to electromagnetic wave absorption and microwave-shielding materials. An important feature is the selection of a magnetic nano-sized filler that does not cause increased degradation of the polymer binder, and the selection of a polymer that ensures the weather resistance of the nanocomposite material. In this study, composite samples of micro- and nanofibers based on fabricated particles of nanosized magnetite (Fe₃O₄) as a cheap electromagnetic wave absorption material were investigated.

Magnetic polymer-dielectric fibers polystyrene-Fe₃O₄ were obtained by electrospinning. The X-ray diffraction analysis showed that the synthesized Fe₃O₄ nanoparticles have a cubic space group structure *Fd3m* with crystal lattice parameter *a* = 8.422±0.026 Å. The analysis of the ferromagnetic resonance spectrum showed the ferromagnetic nature of the obtained magnetite nanoparticles. It has been shown that during the production of composite fibers by electrospinning, a dispersion of nano-sized magnetite powder can be included in the spinning solution, which, as a result of the electrospinning process, allows obtaining magnetic composite micro- and nanofibers. The average size of the included magnetite particles was 15±3 nm.

The resulting non-woven magnetic material is predominantly composed of two types of fibers with an average diameter of 680±280 nm and larger associated fibers with a diameter of 1500±300 nm. Based on a certain frequency dependence of losses upon reflection *RL* in the frequency range 15 MHz – 7.0 GHz, the synthesized fibrous material can be considered to be an effective electromagnetic wave absorption material.

Keywords: Nano-sized magnetite, Electrospinning, Composite fiber, Structural characteristics, Magnetic materials, Radio absorption

Funding: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state task project FZEN-2023-0006).

Acknowledgements: studies using powder X-ray diffraction and laser granulometric analysis methods were carried out using the equipment of the Centre for the Collective Use “X-Ray Diagnostics of Materials” of Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University.

For citation: Yakupov R. P., Buzko V. Yu., Ivanin S. N., Papezhuk M. V. Preparation of composite micro-nanofibers based on nano-sized magnetite by electrospinning. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 547–557. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12304>

XPS investigations of thin epitaxial and magnetron tin layers surface physico-chemical state

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. Turishchev¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²National Research Center «Kurchatov Institute»,

1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation

³Free University of Berlin,

Arnimallee 22, Berlin 14195, Germany

⁴Dresden University of Technology,

Zellescher Weg 18, Dresden 01069, Germany

Abstract

Thin layers of the tin-oxygen system with nanometer thicknesses and structures based on them are relevant objects of development for use in modern devices, for example in microelectronics. The general miniaturization of electronic devices, the achievement of energy efficiency in the operation of such devices, and the optimal modes of their operation determine the strategies for using the tin-oxygen system structures. First of all, the justification of the tin-oxygen system nanolayers formation technique. The dependence of the formed nanolayers properties on the state of their surface is significant.

The article contains the results of direct experimental studies of the composition and physico-chemical state of the tin-oxygen system thin nanolayers surface. To form the studied structures, the popular and in-demand methods of magnetron sputtering and molecular beam epitaxy were used. The X-ray photoelectron spectroscopy was applied with the use of the synchrotron radiation which has a high intensity and the possibility of spectrum excitation energy optimal selection, which is important for a small amount of the studied material. After formation, the research objects were stored in laboratory conditions for several weeks before synchrotron studies.

Differences in the surface composition and physico-chemical state of the thin tin layers formed by magnetron sputtering or epitaxially, and then oxidized naturally, are shown. Five monolayers of tin formed by the molecular beam epitaxy make it possible to diffuse atmospheric oxygen, which oxidizes the Si buffer layer located under the Sn nanolayer on a silicon substrate. At the same time, the surface of the tin film obtained by magnetron sputtering is close to the natural oxide SnO_{2-x} in its physico-chemical state.

The results of the work can be useful for determining the optimal approaches to the formation and subsequent modification of thin and ultrathin layers of tin oxides for the tasks of creating active layers of modern electronic devices.

Keywords: Tin and its oxides, Physico-chemical state, Composition, Epitaxial nanolayers, Magnetron nanolayers, X-ray photoelectron spectroscopy, Synchrotron studies

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. XPS investigations of thin epitaxial and magnetron tin layers surface physico-chemical state. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 558–564. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12304>