








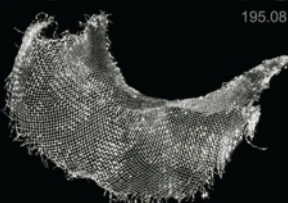

Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 27, № 2
2025

<div>Co2758.933</div> <div></div> <div>Cobalt</div>	<div>Ni2858.693</div> <div></div> <div>Nickel</div>	<div>Cu2963.546</div> <div></div> <div>Copper</div>
<div>Rh45102.91</div> <div></div> <div>Rhodium</div>	<div>Pd46106.42</div> <div></div> <div>Palladium</div>	<div>Ag47107.87</div> <div></div> <div>Silver</div>
<div>Ir77192.22</div> <div></div> <div>Iridium</div>	<div>Pt78195.08</div> <div></div> <div>Platinum</div>	<div>Au79196.97</div> <div></div> <div>Gold</div>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 27, № 2, 2025

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 термоядерная химия 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 (432) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 10.07.2025

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 19,1
Тираж 50 экз. Заказ 349

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons "Attribution" («Атрибуция») 4.0

Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2025

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 Козащев, 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)

Павел Владимирович Середин, д-р физ.-мат. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Туттов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, 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 Беллеще, д-р наук, Политехнический университет (Анкара, 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 Вискледер, 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

ОБЗОРЫ

Буй К. Д., Налимова С. С., Нгуен В. Т. А.
Графитоподобный нитрид углерода:
свойства и применение в газовой сенсорики.
Обзор

Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А.,
Ширяев В. С.

Современные способы получения особо
чистых стекол на основе халькогенидов
германия и галлия. Часть 2. Синтез
с применением реакций химического
транспорта. Обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Белоногов Е. К., Куцев С. Б., Сериков Д. В.,
Солдатенко С. А., Тураева Т. Л.

О механизме рекристаллизации
халькогенидов висмута при фотонной
обработке некогерентным излучением

Бордонский Г. С., Казанцев В. А., Козлов А. К.
Исследование возможности образования
пленки льда 0 на поверхности диэлектрика
в микроволновом резонаторе

Каморин Д. М., Симагин А. С., Казанцев О. А.,
Сливкин А. И., Замышляева О. Г., Емашева А. А.,
Мельникова Н. Б.

Самоорганизация катионных полимеров
в смешанных монослоях с липидами
на межфазной границе раздела
«жидкость–воздух»

Kareem R. O., Hamad O. A.

The potential corrosion inhibition properties
of acetyl benzoic acid derivatives with
substituted alkali metals (Na, K, Li): DFT
approach

Kareem R. O.

DFT analysis: correlation of epinephrine
HOMO-LUMO, refractive index, optical
electronegativity, and electrical conductivity
with Substituted Halogens (F, Cl, Br)

Кузенко Д. В.

Влияние внешних воздействий на активацию
доменных границ сегнетоэлектрических
перовскитов

Полковникова Ю. А., Тульская У. А.,

Семенов В. Н., Сливкин А. И.

Моделирование процесса высвобождения
дезоратадина из сплавов с полиэтиленглико-
лем-6000 методом молекулярной динамики

Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В.,
Некрылов И. Н., Завражных А. Ю., Федоров П. П.
Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$.
Сравнительный анализ систем
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ (R = Al, Ga, Fe, In, Sc, Yb)

Пронин И. А., Комолов А. С., Леньшин А. С.,
Якушова Н. Д., Карманов А. А.

Исследование трансформации поверхностной
архитектуры синтезированных размолом
порошков оксида цинка при травлении
ионами аргона

Прохоров Д. А., Рыбин М. Г., Зуев С. М.
К анализу анизотропной тепло- и темпера-
туропроводности терморасширенного
графита

Радайкин Д. Г., Мошников В. А.

Структуры для фотокатализа на основе ZnO
с наночастицами Ag

Рембеза Е. С., Зайнобиддинов С. З., Расулова М. Б.
Структурные и оптические свойства пленок
ZnO, легированного Mg, полученных методом
спрей-пиролиза

Середин П. В., Кошелева О. К., Голощанов Д. Л.,
Буйлов Н. С., Пешков Я. А., Мизеров А. М.,
Тимошнев С. Н., Соболев М. С.,
Шарофидинов Ш. Ш.

Дифрактометрические исследования
особенностей формирования слоев GaN
на подложках кремния методом МПЭ ПА
без использования процедуры нитридации
подложки и промежуточного AlN
зародышевого слоя

Тютюник А. С., Гурченко В. С., Мазин А. С.
Влияние переизлучающего слоя органической
тонкой плёнки на КПД кремниевых
солнечных батарей

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Семенов В. Н., Волков В. В., Самофалова Т. В.
Процессы комплексообразования в водных
растворах ацетата свинца и тиомочевины

ХРОНИКА

Федоров Павел Павлович
(16.04.1950 – 31.03.2025 г.)

Аннотации на английском языке



Обзор

Обзорная статья

УДК 621.315.592

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12763>

Графитоподобный нитрид углерода: свойства и применение в газовой сенсорике. Обзор

К. Д. Буй^{1✉}, С. С. Налимова¹, В. Т. А. Нгуен²

¹ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, 5, литера Ф, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),
ул. Политехническая, 29, литера Б, Санкт-Петербург 195251, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы. В настоящее время газовые сенсоры представляют большой интерес для выявления заболеваний и оценки эффективности лечения на основе анализа выдыхаемого воздуха. Одними из перспективных материалов для газовых сенсоров являются композиты графитоподобного нитрида углерода с оксидами металлов.

Экспериментальная часть. В статье рассмотрены основные свойства $g-C_3N_4$. Приведен обзор методов, эффективных для получения его композитов с оксидами металлов.

Выводы. Представлен механизм взаимодействия $g-C_3N_4$ с газами различной природы. Приведены примеры сенсоров на основе композитов $g-C_3N_4$ с оксидами металлов.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, газовая сенсорика, нанокompозиты

Для цитирования: Буй К. Д., Налимова С. С., Нгуен В. Т. А. Графитоподобный нитрид углерода: свойства и применение в газовой сенсорике. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 177–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12763>

For citation: Bui C. D., Nalimova S. S., Nguyen V. T. A. Graphite carbon nitride: properties and applications in gas sensing. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 177–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12763>

✉ Буй Конг Доан, e-mail: congdoan6997@gmail.com

© Буй К. Д., Налимова С. С., Нгуен В. Т. А., 2025



1. Введение

Газовые сенсоры широко используются для обнаружения низких концентраций легково-спламеняющихся, взрывоопасных или токсичных газов и мониторинга загрязнения окружающей среды. Как правило, к газочувствительному материалу предъявляются следующие основные требования: высокая чувствительность, быстродействие и хорошая селективность. Разработка недорогих и надежных сенсорных устройств для детектирования газов, особенно при комнатной температуре, является важной научной и технологической задачей. Для ее решения используют сенсоры, работающие на основе различных принципов, среди которых полупроводниковые адсорбционные сенсоры выгодно отличаются простотой конструкции, низкой стоимостью и большим выбором материалов первичного чувствительного элемента [1, 2]. Принцип их работы основан на изменении сопротивления материала при протекании на его поверхности химических реакций взаимодействия с окисляющими или восстанавливающими газами [3, 4]. Чувствительный материал должен быть выбран таким образом, чтобы он имел большую поверхность, доступную для взаимодействия с молекулами газа, подходящие активные центры для их адсорбции. Основным преимуществом полупроводниковых газовых сенсоров является высокая чувствительность, однако их широкое применение ограничено низкой селективностью и высокими рабочими температурами [5]. Проблемы селективности могут быть решены за счет использования различных чувствительных материалов и реализации мультисенсорных систем [6], а также режима термомодуляции [7, 8]. Для снижения рабочих температур применяется замена нагрева воздействием света ультрафиолетового или видимого диапазона [9, 10]. На протяжении многих лет широко изучались газочувствительные свойства полупроводниковых оксидов *n*-типа, таких как SnO_2 [11], ZnO [12], TiO_2 [13], Fe_2O_3 [14] и WO_3 [15], а также в меньшей степени оксидов *p*-типа, таких как CuO [16], NiO [17] и Co_3O_4 [18]. Исследования смешанных оксидов металлов (перовскиты [19] и кубические шпинели, такие как ферриты [20] и ортостаннаты [21]), показали, что в ряде случаев они могут обладать гораздо большим откликом. В последнее десятилетие большие перспективы для газовых сенсоров показали двумерные (2D) материалы [22], обладающие наноразмерной толщиной и большим соотношением поверхности к объе-

му. Эффективные газовые сенсоры могут быть получены при объединении преимуществ различных групп материалов и создании композитов оксидов металлов с 2D-материалами [23, 24].

Наноматериалы на основе графитоподобного нитрида углерода ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) нашли широкое применение в различных видах катализа благодаря низкой плотности, высокой химической стабильности, регулируемой морфологии и низкому расходу [25]. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ обладает иерархической структурой и состоит из ароматической плоскости и π -сопряженного *s*-триазинового блока, состоящего из гибридизованных многочисленных sp , sp^2 и sp^3 атомов углерода и азота [26].

Обычно такие материалы изготавливаются путём термической конденсации прекурсоров, содержащих азот, таких как меламин, дициандиамида и мочевины [27, 28]. Морфологией $\text{g-C}_3\text{N}_4$ легко управлять, что позволяет увеличить удельную поверхность и количество адсорбционных центров для реакций с целевыми газами.

Исходя из механизма газочувствительности, большая удельная площадь поверхности и большее количество адсорбционных центров в $\text{g-C}_3\text{N}_4$ позволяют большему количеству молекул газа участвовать в реакциях с целевыми газами. Кроме того, простые и недорогие методы получения $\text{g-C}_3\text{N}_4$ являются преимуществами его применения в области газовой сенсорики. Так как ширина запрещенной зоны $\text{g-C}_3\text{N}_4$ равна 2.7 эВ, электроны валентной зоны легко переходят в зону проводимости при воздействии видимого света, что приводит к отличной каталитической активности и позволяет снизить энергию активации химической реакции, приводящей к появлению сенсорного отклика.

Атомы азота придают $\text{g-C}_3\text{N}_4$ полупроводниковые свойства и способность к комплексообразованию, что делает его в некоторых отношениях более эффективным катализатором, чем графен. Однако остаются некоторые недостатки, ограничивающие его дальнейшее применение в этой области. $\text{g-C}_3\text{N}_4$, полученный прямым прокаливанием прекурсора, обычно имеет плотную структуру и малую удельную поверхность [29]. Низкая подвижность носителей заряда и низкая электропроводность чистого $\text{g-C}_3\text{N}_4$ приводят к долгому отклику и плохому быстродействию [30]. Чистый $\text{g-C}_3\text{N}_4$ обладает низкой чувствительностью, высокой рабочей температурой и низкой селективностью [31]. Создание композитов $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с оксидами металлов позволяет уве-

личить площадь поверхности, создавая больше поверхностных активных центров. Образование гетероперехода между материалом и $g-C_3N_4$ может обеспечивать перенос электронов. Так, композиты $SnO_2/g-C_3N_4$ демонстрируют более высокую чувствительность и селективность к этанолу по сравнению со SnO_2 [32]. Было показано, что сенсор на основе $g-C_3N_4/ZnO$ обладает отличными характеристиками для обнаружения CH_4 [33].

Целью настоящей работы является анализ свойств $g-C_3N_4$, обзор основных методов получения его композитов с оксидами металлов и достигнутых результатов по их применению в газовой сенсорике.

2. Структура $g-C_3N_4$

Прочная ковалентная связь между атомами N и C в слое $g-C_3N_4$ обеспечивает его высокую химическую и термическую стойкость [34]. Двумерные π -связанные полимерные системы, включающие триазиновые или три-*s*-триазиновые (*s*-гептазиновые) блоки, соединенные третичными аминами, делают $g-C_3N_4$ стабильным при комнатной температуре, (рис. 1) [35].

Отдельные слои связаны друг с другом с помощью слабых сил Ван-дер-Ваальса. В условиях окружающей среды $g-C_3N_4$ термически и химически стабилен, биосовместим, экологически безопасен и устойчив к кислой и щелочной среде [36].

$g-C_3N_4$, полученный термической конденсацией N-содержащих прекурсоров, имеет низкую кристалличность из-за появления дефектов вследствие недостаточного дезаминирования в ходе термической конденсации и образования мелона на основе гептазина. В мелоне слои одномерных цепочек NH-связанных мономеров мелема в форме зигзага соединяются во-

дородными связями. В результате носители заряда, образующиеся при воздействии фотонов, концентрируются в определенных областях, что снижает проводимость [37].

3. Свойства $g-C_3N_4$

Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) в последнее время вызывает интерес исследователей благодаря своим выдающимся свойствам, включая низкую стоимость, большую площадь поверхности, распространённость в природе, быстрый перенос электронов, π - π сопряжение связей, отсутствие металлов [38]. Это отличный полимерный полупроводник, работающий в видимой области спектра, обладающий биосовместимостью и отличными каталитическими свойствами.

Пача и др. синтезировали объёмный и тонкопленочный $g-C_3N_4$ методом термической поликонденсации меламина [39]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использована для определения химического состава объёмных и тонких плёнок $g-C_3N_4$. В спектрах наблюдаются пики, соответствующие C 1s, N 1s, а также пик O 1s слабой интенсивности, (рис. 2).

В работе показаны C-V характеристики структуры ИТО/ $g-C_3N_4$ /Al от -5 В до 5 В для широкого диапазона частот от 1 кГц до 1 МГц. На частоте 1 кГц емкость составляет 3.42 нФ, при увеличении частоты до 100 кГц она уменьшается до 3.18 нФ. Снижение емкости на высоких частотах может быть объяснено низкой проводимостью $g-C_3N_4$. А также в работе показана частотная зависимость диэлектрической проницаемости тонкой плёнки $g-C_3N_4$, значения которой составляют 8.05–7.17 в диапазоне частот от 100 Гц до 100 кГц.

Джусто и др. отметили, что плёнка $g-C_3N_4$ имеет показатель преломления ($n_D = 2.43$), ко-

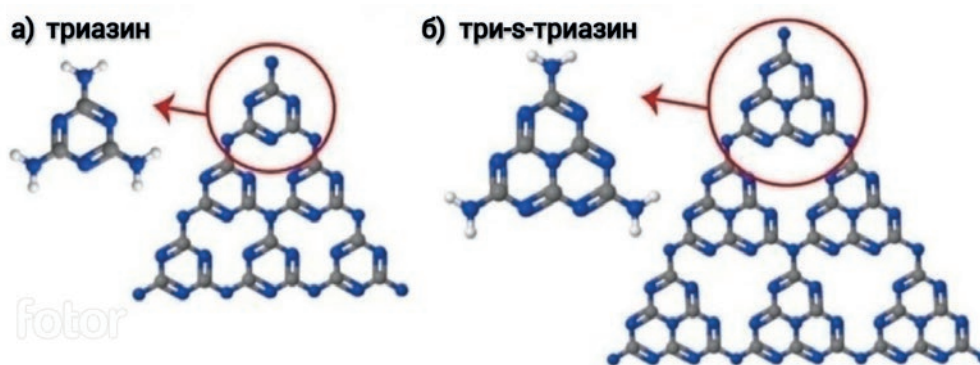


Рис. 1. (а) Триазиновая и (б) три-*s*-триазиновая (гептазиновая) двумерная сеть на основе $g-C_3N_4$ (белые, серые и синие шарики обозначают H, C и N соответственно) [35]

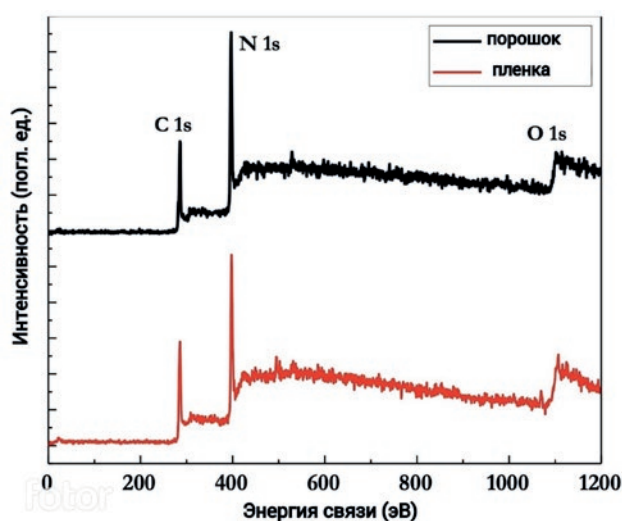


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр объемного и тонкопленочного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [31]

торый является самым высоким для полимерных материалов [40]. Высокоориентированные и сопряженные пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ демонстрируют интенсивную синюю фотолюминесценцию (ФЛ) при УФ-возбуждении. Спектры ФЛ плёнок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ отличаются от спектров порошков из-за большого количества разрешенных излучательных переходов между различными энергетическими уровнями при возбуждении светом. При толщине пленки более 1 мкм спектры поглощения аналогичны спектрам поглощения объемного порошка. Край поглощения оптического излучения показывает зависимость поглощения от толщины [41].

Спектры поглощения порошков $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показывают, что край поглощения материала находится около $\lambda = 450$ нм [42]. Напротив, пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ демонстрируют спектры поглощения, зависящие от толщины. Пленка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с толщиной 55 нм демонстрирует интенсивные полосы поглощения при длине волны $\lambda = 307$ нм и две дополнительные полосы при $\lambda = 366$ и 386 нм; они обусловлены переходами $\pi\text{-}\pi^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ и $\text{LP}\text{-}\pi^*$ соответственно, где π^* — уровни возбужденных π -орбиталей. Различия между длинами волн рассчитанных и измеренных полос поглощения связаны с размерами моноатомных листов и толщиной пленок материала. Теоретические расчеты показывают, что энергетические зоны будут разделяться на дискретные энергетические уровни.

Являясь соединением углерод/азот с три- s -триазинами, связанными через третичные амины, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет соответствующие положения зон (зона проводимости (CB) при ~ -1.1 эВ и валентная зона (VB) при $\sim +1.6$ эВ относительно стандартного водородного электрода (NHE) при pH = 0) [43]. Химический потенциал позволяет $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проявлять окислительно-восстановительные свойства в различных фотокаталитических реакциях при облучении видимым светом. Как показано на рис. 3, процесс преобразования энергии под действием солнечного света в объемном $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в основном включает четыре фактора, а именно: возбуждение фотонов, генерация/разделение фотогенерированных носителей заряда и поверхностные окислительно-восстановительные реакции с участием электронов/дырок [44].

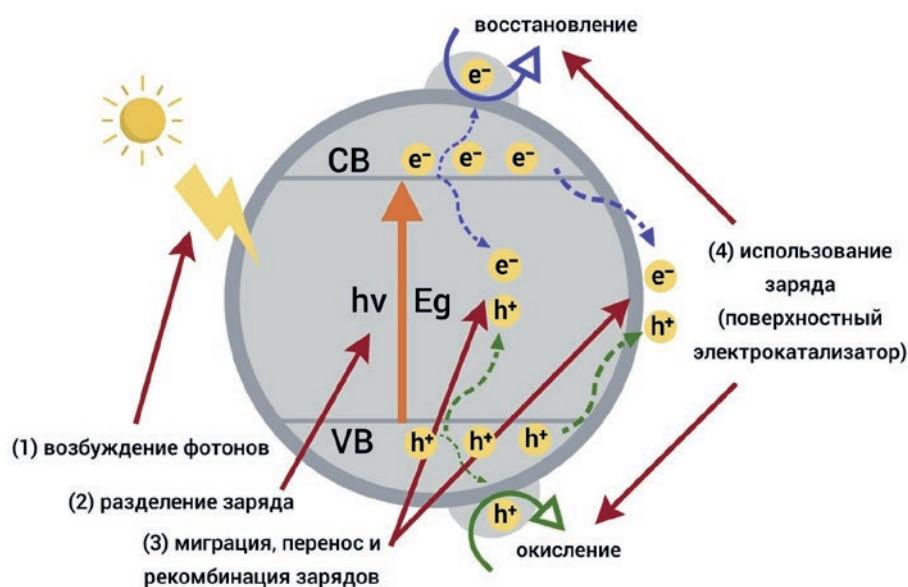


Рис. 3. Четыре основных процесса фотокатализа $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Недостатками объёмного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ являются высокая объёмная или поверхностная рекомбинация. Это ограничивает возможности чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в достижении высоких фотокаталитических характеристик.

Для преодоления недостатков чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ получают и исследуют его композиты с другими материалами. В частности, для улучшения сенсорных и фотокаталитических характеристик применяют композиты с оксидами металлов.

4. Методы получения композитов оксидов металлов с $g\text{-C}_3\text{N}_4$

В литературе сообщалось о синтезе композитных материалов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с различными соединениями, включая TiO_2 [45], ZnO [46], CdS [47], Bi_2WO_6 [48], Bi_2MoO_6 [49], In_2O_3 [50], Ag_3PO_4 [51], AgBr [52] и MoS_2 [53]. Гетероструктура, сформированная на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, может быть образована не со всеми материалами. Поскольку эффективность гетероструктуры, стимулируемой видимым светом, зависит от способности гибридизировать связи, главными критериями выбора материала является соответствующая зонная структура. Кроме того, на границе раздела происходит изгиб зон из-за разницы потенциалов между полупроводниками, находящимися в контакте. Фотогенерированные электроны и дырки движутся в противоположных направлениях за счет внутреннего поля, создаваемого изгибом зон. В результате пары электронов и дырок эффективно разделяются и объединяются на противоположных сторонах гетероперехода. Смешивание с помощью УЗ, осаждение-прокаливание, УЗ-диспергирование, гидротермальный метод, осаждение при воздействии УЗ являются методом синтеза композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Ультразвуковая обработка является наиболее простым способом получения композитов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Метод включает в себя смешивание порошков $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (полученных из азотсодержащих прекурсоров, таких как мочевины, меламин) с соответствующими металлами или оксидами металлов в воде или органическом растворителе. При этом возможно образование композитов, в которых оксид металла распределяется по поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в процессе перемешивания. Нанокompозит извлекается после полного испарения растворителя или воды при термообработке. Кроме того, другие факторы, такие как механическое перемешивание и движение частиц в ультразвуковом поле, могут изменять процесс осаждения и растворения. Простая процедура осаждения-прокаливания была использована Юанем и др. [46] для получения нанокompозитов, состоящих из ZnO на нанолитах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рис. 4).

Нанокompозиты на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ могут быть получены при термической обработке при высоких температурах (прокаливании) оксидов металлов с прекурсорами $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Благодаря своим преимуществам, включая малые временные затраты, низкую стоимость, простоту и высокий выход, этот метод является популярным для изготовления нанокompозитов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Однако полученные композиты имеют малую удельную поверхность, частицы большого размера, неоднородное распределение частиц и др., так как в этом методе нет смешивания прекурсоров в водной среде, и требуются более высокие температуры прокаливания. Формирование гетероструктуры между компонентами в изготовленном нанокompозите снижает вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар.

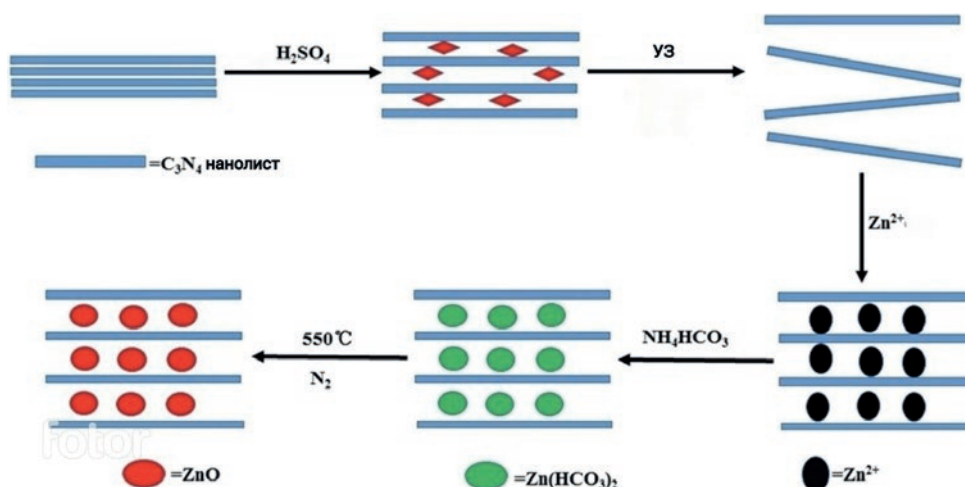


Рис. 4. Процесс изготовления нанокompозитов из нанолитов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ZnO [46]

Гидротермальный метод стал перспективной технологией для создания нанокompозитных материалов [54]. При использовании этого метода размер кристаллитов, морфология и кристалличность материалов могут быть улучшены за счёт того, что процесс протекает при относительно низких температурах. Кроме того, существуют и другие параметры, такие как давление, температура реакции, pH, добавки, типы растворителей, время выдержки и состав прекурсоров, которые определяют химию поверхности и играют важную роль в процессе синтеза. Идресс и др. [55] использовали гидротермальный метод для формирования гетероструктуры пентоксид ниобия (Nb_2O_5)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (рис. 5).

Благодаря низкой температуре, используемой в этом процессе, по сравнению с частицами, полученными с помощью твердотельной технологии, полученные гидротермальным синтезом частицы имеют большую удельную поверхность, меньший размер и лучшую стабильность.

Синтез наноматериалов с использованием микроволнового метода получил широкое распространение благодаря однородному нагреву прекурсоров с высокой скоростью. В результате происходит образование кристаллитов с узким распределением по размерам, что объясняется последовательным зарождением и быстрым ростом кристаллов [56]. В природе $\text{g-C}_3\text{N}_4$ нестабилен как органический полимер и разла-

гается при высоких температурах. Образование контакта между $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и полупроводником способствует активации кислорода и, следовательно, его разложению [57].

Таким образом, в работе рассмотрены методы синтеза материалов на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$ из различных прекурсоров, которые направлены на исследование методов синтеза $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в виде квантовых точек, нанолитов или тонких пленок, а также композитных гетероструктур $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с другими материалами.

5. Применение $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в разработках газовых сенсоров

Высокая адсорбционная способность и уникальная морфология поверхности $\text{g-C}_3\text{N}_4$ способствуют высокой чувствительности. Высокая эффективность переноса носителей заряда в $\text{g-C}_3\text{N}_4$ при взаимодействии с различными молекулами целевых газов в значительной степени зависит от типа электропроводности. Предполагается, что механизм чувствительности может быть объяснен самопротонированием нанолитов $\text{g-C}_3\text{N}_4$. На рис. 6 показан механизм чувствительности $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Тип электропроводности в $\text{g-C}_3\text{N}_4$ сильно зависит от наличия функциональных групп на его поверхности. В работе [59] обработка волокон $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в H_2SO_4 способствует их протонированию и обеспечивает дырочную проводимость. Кроме

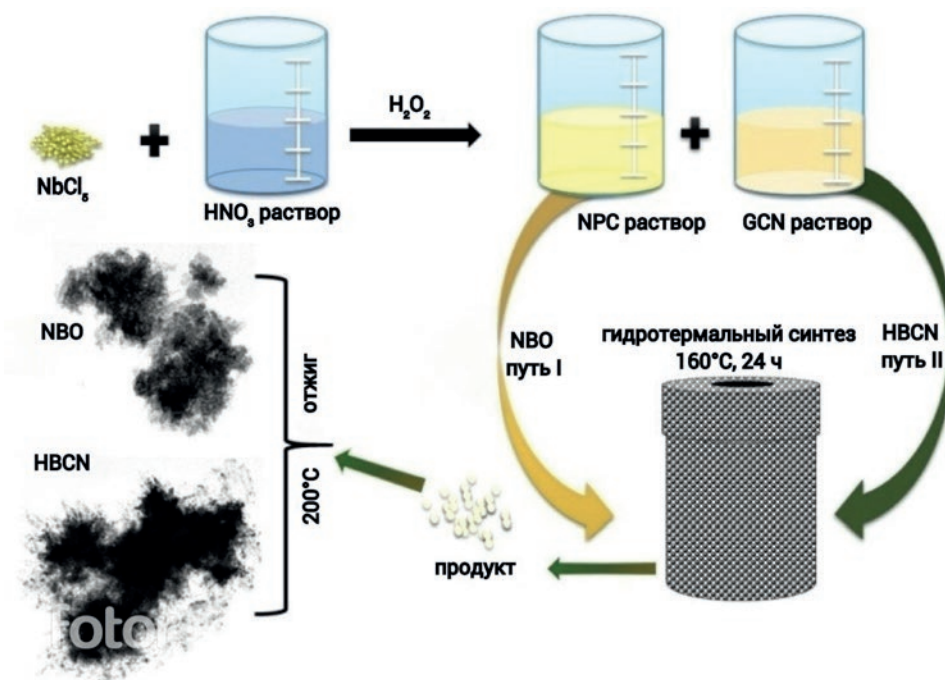


Рис. 5. Схема гидротермального метода синтеза Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [55]

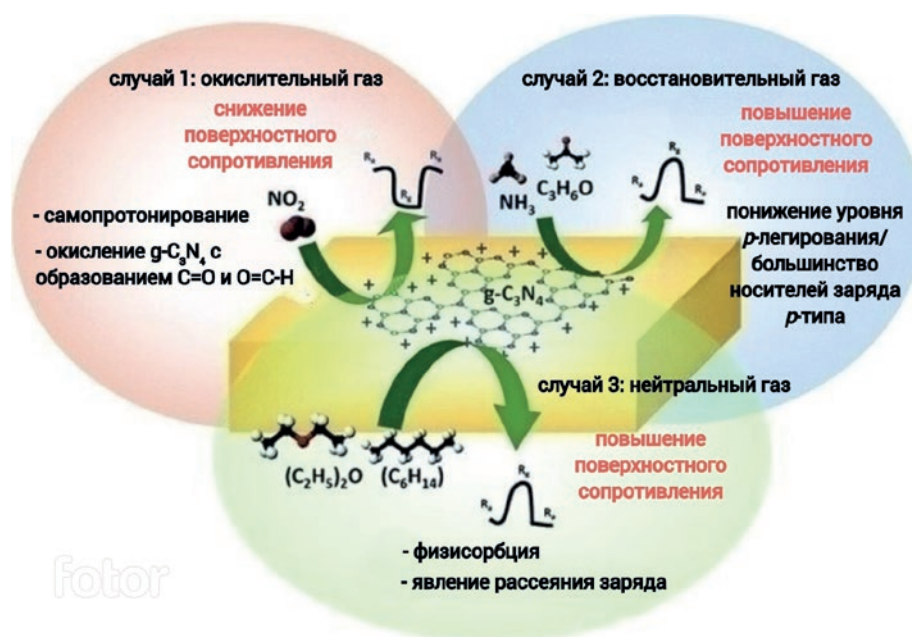


Рис. 6. Механизм чувствительности g-C₃N₄ при обнаружении окисляющего (случай 1), восстанавливающего (случай 2) и нейтрального газа (случай 3) [58]

того, в процессе высокотемпературного отжига вероятно разложение остаточных групп SO₄²⁻ до SO₃, что приводит к окислению волокон g-C₃N₄ с образованием кислородсодержащих групп, таких как C=O и O=C-OH, проявляющих электронно-акцепторные свойства. Это способствует повышению концентрации дырок.

Нитриды углерода содержат аминогруппы, которые притягивают молекулы кислорода [60]. Когда молекулы NO₂ взаимодействуют с аминогруппами в g-C₃N₄, они захватывают больше электронов из-за более высокой электроотрицательности по сравнению с атомами углерода. После этого происходит процесс переноса заряда с атома N в g-C₃N₄ на атом NO₂. При адсорбции NO₂, типичного газа – акцептора электронов, сопротивление g-C₃N₄ уменьшается. Кроме того, NO₂ может вступать в реакцию с водяными парами в воздухе с образованием HNO₃, которая может протонировать волокна g-C₃N₄, тем самым уменьшая сопротивление. Для сравнения, полученные сенсоры также использовались для обнаружения газов, обладающих слабой способностью отдавать электроны, таких как NH₃ и ацетон. При взаимодействии восстанавливающих газов с g-C₃N₄ его поверхностное сопротивление, напротив, увеличивается, что является типичным свойством полупроводника p-типа. Однако при воздействии нейтрального газа (гексана или эфира) эффект рассеяния носителей заряда на поверхности становится доминирующим из-

за физически адсорбированных молекул на поверхности g-C₃N₄, что приводит к увеличению поверхностного сопротивления. Таким образом, большая площадь и объем пор, а также площадь поверхности чистого g-C₃N₄ являются основными факторами для высокого отклика сенсора на его основе [58].

Газовые сенсоры на основе g-C₃N₄ разделяются в зависимости от процесса окисления или восстановления на поверхности этого материала. Это приводит к соответствующему изменению величины поверхностного сопротивления материала. В случае восстанавливающего газа g-C₃N₄ доказал свою способность определять токсичные газы, промышленные и бытовые выбросы, такие как уксусная кислота, п-бутанол, монооксид углерода [32]. Кроме того, имеются возможности для определения других газов, таких как ацетон, метан, этанол, водород и толуол [61]. В случае окисляющих газов g-C₃N₄ был исследован и доказал свою применимость для обнаружения газов NO₂ и CO₂. Кроме того, g-C₃N₄ может определять влажность окружающей среды. Однако применение газовых сенсоров на основе чистого g-C₃N₄ весьма ограничено. Это привело к модификации g-C₃N₄ для улучшения его применимости в газовых сенсорах. Для улучшения электрической структуры материала g-C₃N₄ используются такие методы, как изменение морфологии, легирование и образование гетероструктур. Основным направлением явля-

ется комбинированное изменение структуры поверхности и создание гетероструктуры с оксидами металлов. Поскольку при этом увеличивается площадь поверхности, на которой происходит реакция, повышается концентрация носителей заряда и минимизируется рекомбинация электронов и дырок. В таблице 1 обобщены основные работы по газовым сенсорам с применением $g-C_3N_4$.

В работе [66] показано, что добавление углерода в $g-C_3N_4$ способствует увеличению чувствительности к NO_2 , которое обусловлено контактом между углеродом и сетью $g-C_3N_4$. Это связано с делокализованными π -связями, приводящими к модификации электронной структуры $C/g-C_3N_4$ и улучшению движения электронов. Газочувствительность $g-C_3N_4$ с добавлением 10 мас. % в 3 раза выше, чем у исходного $g-C_3N_4$.

Имеется ряд публикаций, посвященных разработкам газовых сенсоров на основе композитов $g-C_3N_4$ и оксидов металлов. Например, в работе [72] был получен нанокompозит $ZnO/rGO/g-C_3N_4$ для детектирования этанола. Разработанный сенсор показал отличные характеристики: чувствительность к 100 ppm этанола при 300 °C $\sim 178 (R_a/R_g)$, предел обнаружения ниже 500 ppb. Добавление $g-C_3N_4$ приводит к увеличению чувствительности в 2 раза, что объясняется механизмом электронной сенсibilизации. Улучшенная чувствительность сенсора на основе нанокompозита $ZnO/rGO/g-C_3N_4$ к этанолу в основном обусловлена сочетанием эффектов малого размера ZnO , превосходной электронной проводимости rGO , образования $p-n$ гетероперехода между ZnO и rGO и улучшенной генерации

электронов и дырок благодаря широкой запрещенной зоне $g-C_3N_4$.

Авторами [68] синтезирован эффективный сенсор ацетона на основе нанокompозитов $g-C_3N_4/WO_3$, отклик R_a/R_g которого к 100 ppm ацетона при 340 °C составил 35. Полученное значение приблизительно в 3 раза превышает отклик чистого WO_3 . Уникальные сенсорные свойства объясняются синергетическими эффектами, объединяющими ультратонкие наноллисты, подходящую кристаллическую фазу и пористую поверхность WO_3 , а также увеличение удельной поверхности и изменение электрических свойств после модификации $g-C_3N_4$.

Иерархическая структура ZnO , декорированная $g-C_3N_4$, была синтезирована в работе [33]. Результаты показали, что отклик (R_a/R_g) $g-C_3N_4/ZnO$ к 1000 ppm CH_4 при 320 °C составил 11.9 и превышает отклик ZnO при тех же условиях в 2.2 раза. Выделены факторы, определяющие улучшение сенсорных свойств: увеличение удельной поверхности, формирование $p-n$ гетероперехода. Различные параметры решетки ZnO и $g-C_3N_4$, участвующих в формировании $p-n$ перехода, приводят к образованию большого количества дефектов между ZnO и $g-C_3N_4$, которые являются потенциальными активными центрами. Важную роль в обеспечении улучшения сенсорных свойств играет различные положения уровня ферми в ZnO и $g-C_3N_4$. Так как уровень Ферми в $g-C_3N_4$ расположен выше, чем в ZnO , на границе раздела $g-C_3N_4$ и ZnO электроны будут переходить из $g-C_3N_4$ в ZnO до тех пор, пока их уровни Ферми не сравняются. Таким образом, когда сенсор композитного состава будет подвергаться

Таблица 1. Основные работы по газовым сенсорам с применением $g-C_3N_4$

Материал	Целевой газ	Условия работы	Отклик	Ист.
$g-C_3N_4(8\%)/ZnO$	Этанол, 104 ppm	КТ, УФ	$\{(I_b - I_a)/I_a\} = 3.26$	[61]
Графен/ $g-C_3N_4$ (15 %)	NO_2 , 500 ppm	$T = 100\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 2$	[62]
$g-C_3N_4(10\%)/TiO_2$	CO_2 , 1500 ppm	$T = 450\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 0.88$	[63]
$\alpha-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ (60 %)	Этанол, 100 ppm	$T = 340\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 7.76$	[64]
$g-C_3N_4/Co_3O_4$	Толуол, 100 ppm	$T = 220\text{ }^\circ\text{C}$	$R_g/R_a = 25.8$	[65]
C (10 %)/ $g-C_3N_4$	NO_2 , 50 ppm	$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$	$(R_g - R_a)/R_a = 0.71$	[66]
$g-C_3N_4(10\%)/SnO_2$	Уксусная кислота, 1000 ppm	$T = 185\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 87.7$	[67]
$g-C_3N_4(1\%)/WO_3$	Ацетон, 100 ppm	$T = 340\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 35$	[68]
$g-C_3N_4/NiO$	NO_2 , 50 ppm	КТ	$R_a/R_g = 25.4$	[69]
$ZnO/g-C_3N_4(30\%)$	NO_2 , 10 ppm	$T = 180\text{ }^\circ\text{C}$	$(R_g - R_a)/R_a = 14.6$	[70]
$g-C_3N_4(12\%)/In_2O_3$	Формальдегид, 100 ppm	$T = 119\text{ }^\circ\text{C}$	$R_a/R_g = 1405$	[71]

воздействию CH_4 , электроны, которые были захвачены хемосорбированными анионами кислорода, возвращаются обратно в ZnO . Поступление дополнительных электронов от $\text{g-C}_3\text{N}_4$ приводит к более значительному уменьшению области обедненного заряда. Авторами [73] показано увеличение чувствительности к ацетону при формировании гетероструктур $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$. Так, отклик композитов, содержащих 4 мас. % $\text{g-C}_3\text{N}_4$ к 1000 ppm ацетона при комнатной температуре почти в 30 раз превышает отклик чистого образца CuO . При этом в качестве причин улучшения свойств указаны те же факторы, перечисленные выше.

Существует ряд исследований, подтверждающих эффективность фотоактивации газовой чувствительности при комнатной температуре в нанокompозитах «оксид металла / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ » благодаря разделению фотогенерированных носителей заряда. Например, это показано при детектировании этанола при воздействии УФ-света сенсорами на основе композита $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ [61], $\text{TiO}_2\text{-C/g-C}_3\text{N}_4$ [74]. Определение присутствия NO_2 при комнатной температуре и воздействии видимого света возможно сенсорами на основе структур $2\text{D}/2\text{D ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ [75], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Au}$ [76].

Сенсор на основе нанокompозита графена и $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [62] показал свою эффективность при детектировании NO_2 благодаря синергетическому эффекту, при котором графен с высокой подвижностью носителей заряда играет роль канал для передачи сигнала, в то время как $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с активной поверхностью принимает участие во взаимодействии с молекулами аналита.

Создание композитов на основе двумерных материалов и оксидов металлов стало важным направлением исследований в области газовых сенсоров.

В работе [77] композиты восстановленного оксида графена (rGO) и ZnO показали чувствительность 25.6 % к 5 ppm NO_2 при комнатной температуре. В то же время отклик rGO начинает наблюдаться только при более высоких концентрациях NO_2 .

Исследованы газочувствительные свойства композитного материала графен/ SnO_2 [78]. При оптимальной рабочей температуре 150 °C значение отклика к 1 ppm NO_2 было равным 24.7, а отклик чистого SnO_2 составлял менее 10.

В работе [79] разработаны газочувствительные композиты ZnO/MoS_2 . Значение отклика полученного сенсора к 50 ppm этанола достигало

42.8 при рабочей температуре 260 °C. Для чистого ZnO оптимальная температура составила 240 °C, а отклик к той же концентрации этанола составил ~ 24.

Полученные в работе [80] композиты $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$ продемонстрировали отличные сенсорные свойства и высокую чувствительность к парам этанола при низких рабочих температурах, причем их отклик был почти в 11 раз выше, чем у нанотрубок TiO_2 . При оптимальной рабочей температуре 150 °C отклик к 100 ppm этанола достигал ~ 14.2.

Анализ современных разработок в области газовых сенсоров показал, что главным недостатком сенсоров на основе оксидов металлов является высокая рабочая температура, а 2D-материалы показывают неудовлетворительную селективность. К эффективным стратегиям для дальнейшего усовершенствования (для повышения селективности, снижения рабочей температуры, улучшения чувствительности и других свойств) относится создание композитных структур. К настоящему времени исследования по созданию оксидов металлов с 2D-материалами все еще находятся на ранней стадии. Необходимо дальнейшее изучение механизмов их взаимодействия с молекулами газов.

6. Заключение

В настоящее время $\text{g-C}_3\text{N}_4$ является материалом с большим потенциалом для применения в газовых сенсорах. В обзоре обобщены структура и основные свойства, такие как электрические и оптические свойства $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Рассмотрен механизм работы $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в газовых сенсорах и перечислены конкретные области применения газовых сенсоров.

Отсюда можно сделать следующие выводы о свойствах материала $\text{g-C}_3\text{N}_4$ для применения в газовых сенсорах. Высокая удельная площадь поверхности $\text{g-C}_3\text{N}_4$ обеспечивает большее количество активных центров для взаимодействия с газами и, следовательно, улучшает чувствительность. Поверхностные каталитические свойства $\text{g-C}_3\text{N}_4$ улучшают характеристики сенсора в окислении целевых газов, что в конечном итоге позволяет минимизировать рабочую температуру. Управление мезопористостью $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с помощью оптимального размера и объема пор обеспечивает перколяционный путь для диффузии молекул газа, что в свою очередь приводит к увеличению эффективности сенсора. Формирование гетероперехода между $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и окси-

дами металла изменяет свойства переноса заряда. Возможность существования оксидов металлов в нескольких фазах (например, γ -WO₃ и ε -WO₃) с g-C₃N₄ усиливает сенсорный отклик за счет переноса электронов между гомопереходом (γ -WO₃ и ε -WO₃) и гетеропереходом (WO₃/g-C₃N₄). Поскольку металл или оксид металла обладает более высокой работой выхода, чем g-C₃N₄, электроны переходят из зоны проводимости g-C₃N₄ к металлу/оксиду металла, что приводит к изгибу зон. Большая площадь поверхности и более высокая электропроводность могут быть достигнуты при использовании композита из 2D-2D материалов (графена и g-C₃N₄) для эффективного взаимодействия с газами.

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. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: a review. *Materials Science and Engineering: B*. 2018;229: 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
2. Yamazoe N. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*. 2003;7(1): 63–75. <https://doi.org/10.1023/a:1023436725457>
3. Nikolić M. V., Milovanović V., Vasiljević Z. Ž., Stamenković Z. Semiconductor gas sensors: materials, technology, design, and application. *Sensors*. 2020;20(22): 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>
4. Рябко А. А., Бобков А. А., Налимова С. С., ... Теруков Е. И. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации. *Журнал технической физики*. 2022;92(5): 758764. <https://doi.org/10.21883/jtf.2022.05.52382.314-21>
5. Li Q., Zeng W., Li Y. Metal oxide gas sensors for detecting NO₂ in industrial exhaust gas: recent developments. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022;359: 131579. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131579>
6. Rabchinskii M. K., Sysoev V. V., Varezchnikov A. S., ... Brunkov P. N. Toward on-chip multisensor arrays for selective methanol and ethanol detection at room temperature: capitalizing the graphene carbonylation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023;15(23): 28370–28386. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02833>
7. 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>
8. Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А. Полупроводниковый металлоксидный сенсор сероводорода, работающий в нестационарном температурном режиме. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 637–643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>
9. Рябко А. А., Налимова С. С., Мазинг Д. С., ... Аleshin А. Н. Сенсбилизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS₂ для адсорбционных газовых сенсоров с фотоактивацией. *Журнал технической физики*. 2022;92(6): 845–851. <https://doi.org/10.21883/jtf.2022.06.52514.15-22>
10. Nalimova S. S., Ryabko A. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A. Light-activation of gas sensitive layers based on zinc oxide nanowires. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1697(1): 012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012128>
11. Domènech-Gil G., Samà J., Fàbrega C., ... Romano-Rodríguez A. Highly sensitive SnO₂ nanowire network gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023;383: 133545. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133545>
12. Pham Q. T., Syrkov A. G., Silivanov M. O., Ngo Q. K. Preparation of zinc nanooxide and its application for antibacterial coatings. *Tsvetnye Metally*. 2023;(9): 51–56. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.09.06>
13. Rzaj J. M., Abass A. M. Review on: TiO₂ thin film as a metal oxide gas sensor. *Journal of Chemical Reviews*. 2020;2(2): 114–121. <https://doi.org/10.33945/sami/jcr.2020.2.4>
14. Umar A., Alduraibi M., Al-Dossary O. M. Development of ethanol gas sensor using A-Fe₂O₃ nanocubes synthesized by hydrothermal process. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2020;15(1): 59–64. <https://doi.org/10.1166/jno.2020.2742>
15. Dong C., Zhao R., Yao L., Yan R., Zhang X., Wang Y. A review on WO₃ based gas sensors: morphology control and enhanced sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;820: 153194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153194>
16. Chaloeipote G., Prathumwan R., Subannajui K., Wisitsoraat A., Wongchoosuk C. 3D printed CuO semiconducting gas sensor for ammonia detection at room temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;123: 105546. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105546>
17. Kushchenko A. N., Syrkov A. G., Ngo Q. K. Inorganic synthesis of highly hydrophobic metals containing surface compounds with electron acceptor modifiers: process features. *Tsvetnye Metally*. 2023;(8): 62–72. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.08.11>
18. Kumarage G. W. C., Comini E. Low-dimensional nanostructures based on cobalt oxide (Co₃O₄) in chemical-gas sensing. *Chemosensors*. 2021;9(8): 197. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080197>
19. Chumakova V., Marikutsa A., Platonov V., Khmelevsky N., Rumyantseva M. N. Distinct roles of additives in the improved sensitivity to CO of Ag- and Pd-modified nanosized LaFeO₃. *Chemosensors*. 2023;11(1): 60. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010060>
20. Njoroge M. A., Kirimi N. M., Kuria K. P. Spinel ferrites gas sensors: a review of sensing parameters, mechanism and

the effects of ion substitution. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2021;47(6): 807–836. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1935213>

21. An D., Wang Q., Tong X., ... Li Y. Synthesis of Zn_2SnO_4 via a co-precipitation method and its gas-sensing property toward ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;213: 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.042>

22. Buckley D. J., Black N. C. G., Castanon E., Melios C., Hardman M., Kazakova O. Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring. *2D Materials*. 2020;7(3): 032002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab7bc5>

23. Platonov V., Malinin N. I., Vasiliev R. B., Rummyantseva M. N. Room temperature UV-activated NO_2 and NO detection by ZnO/rGO composites. *Chemosensors*. 2023;11(4): 227. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040227>

24. Simonenko E. P., Simonenko E. P., Mokrushin A. S., ... Kuznecov N. T. Application of titanium carbide MXENES in chemiresistive gas sensors. *Nanomaterials*. 2023;13(5): 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>

25. Cui S., Li R., Pei J., Wen Y., Li Y., Xing X. Automobile exhaust purification over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst material. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;247: 122867. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122867>

26. Ray D., Nepal D., Vinodkumar T., Subrahmanyam Ch. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ promoted DBD plasma assisted dry reforming of methane. *Energy*. 2019;183: 630–638. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.147>

27. Yang W., Jia L., Wu P., Zhai H., He J., Liu C. Effect of thermal program on structure–activity relationship of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prepared by urea pyrolysis and its application for controllable production of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;304: 122545. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122545>

28. Pati S., Acharya R. An overview on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as a robust photocatalyst towards the sustainable generation of H_2 energy. *Materials Today: Proceedings*. 2021;35: 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.178>

29. Xiong Z., Wang Z., Murugananthan M., Zhang Y. Construction of an in-situ Fenton-like system based on a $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;373: 565–571. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.114>

30. Cao M., Wang K., Tudela I., Fan X. Improve photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ through balancing the interstitial and substitutional chlorine doping. *Applied Surface Science*. 2021;536: 147784. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147784>

31. Zhao R., Wang Z., Zou T., Wang Z., Yang Y., Xing X. Synthesis and enhanced sensing performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ composites toward isopropanol. *Chemistry Letters*. 2018;47(7): 881–882. <https://doi.org/10.1246/cl.180296>

32. Cao J., Qin C., Wang Y., Zhang H., Sun G., Zhang Z. Solid-state method synthesis of SnO_2 -decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites with enhanced gas-sensing property to ethanol. *Materials*. 2017;10(6): 604. <https://doi.org/10.3390/ma10060604>

33. Li X., Li Y., Sun G., Luo N., Zhang B., Zhang Z. Synthesis of a flower-like $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ hierarchical structure with improved CH_4 sensing properties. *Nanomaterials*. 2019;9(5): 724. <https://doi.org/10.3390/nano9050724>

34. He F., Wang Z., Li Y., Peng S., Liu B. The nonmetal modulation of composition and morphology of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;269: 118828. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118828>

35. Zhao G., Yang H., Liu M., Xu X. Metal-free graphitic carbon nitride photocatalyst goes into two-dimensional time. *Frontiers in Chemistry*. 2018;6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00551>

36. Zhang Y., Gao H., Kuai Y., ... You W. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al–Zr alloys. *Materials Characterization*. 2013;86: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.004>

37. Naseri A., Samadi M., Pourjavadi A., Ramakrishna S. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(45): 23406–23433. <https://doi.org/10.1039/c7ta05131j>

38. Idris A. O., Oseghe E. O., Msagati T. A. M., Kuva-rega A. T., Feleni U., Mamba B. B. Graphitic carbon nitride: a highly electroactive nanomaterial for environmental and clinical sensing. *Sensors*. 2020;20(20): 5743. <https://doi.org/10.3390/s20205743>

39. Patra P. C., Mohapatra Y. N. Dielectric constant of thin film graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) and double dielectric $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. *Applied Physics Letters*. 2021;118(10). <https://doi.org/10.1063/5.0045911>

40. Giusto P., Cruz D., Heil T., ... Antonietti M. Shine bright like a diamond: new light on an old polymeric semiconductor. *Advanced Materials*. 2020;32(10). <https://doi.org/10.1002/adma.201908140>

41. Bian J., Li Q., Huang C., Li J., Gou Y., Zaw M., Qi F. Thermal vapor condensation of uniform graphitic carbon nitride films with remarkable photocurrent density for photoelectrochemical applications. *Nano Energy*. 2015;15: 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.012>

42. Wang Y., Wang X., Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;51(1): 68–89. <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>

43. Cao S., Low J., Wang Y., Jaroniec M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Advanced Materials*. 2015;27(13): 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>

44. Liu M., Wageh S., Al-Ghamdi A. A., ... Wang Y. Quenching induced hierarchical 3D porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity. *Chemical Communications*. 2019;55(93): 14023–14026. <https://doi.org/10.1039/c9cc07647f>

45. Li C., Sun Z., Xue Y., Yao G., Zheng S. A facile synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light. *Advanced Powder Technology*. 2016;27(2): 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.01.003>

46. Yuan X., Zhou C., Jing Q., Tang Q., Mu Y., Du A. K. Facile synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets/ ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic activity in reduction of aqueous chromium (VI) under visible light. *Nanomaterials*. 2016;6(9): 173. <https://doi.org/10.3390/nano6090173>

47. Cheng F., Yin H., Xiang Q. Low-temperature solid-state preparation of ternary CdS/g-C₃N₄/CuS nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity. *Applied Surface Science*. 2017;391: 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.169>
48. Ge L., Han C., Liu J. Novel visible light-induced g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;108–109: 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.014>
49. Liang Q., Zhang M., Yao C., Liu C., Xu S., Li Z. High performance visible-light driven photocatalysts of Bi₂MoO₆-g-C₃N₄ with controllable solvothermal fabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;332: 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.012>
50. Cao S., Liu X., Yuan Y., ... Xue C. Solar-to-fuels conversion over In₂O₃/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;147: 940–946. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.029>
51. Liu L., Qi Y., Lu J., ... Cui W. A stable Ag₃PO₄@g-C₃N₄ hybrid core@shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;183: 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.035>
52. Yang Y., Guo W., Guo Y., Zhao Y., Yuan X., Guo Y. Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;271: 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.023>
53. Peng W., Li X. Synthesis of MoS₂/g-C₃N₄ as a solar light-responsive photocatalyst for organic degradation. *Catalysis Communications*. 2014;49: 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.008>
54. Bhati V. S., Hojamberdiev M., Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports*. 2020;6: 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.08.070>
55. Idrees F., Dillert R., Bahnemann D. W., Butt F. K., Tahir M. N. In-situ synthesis of Nb₂O₅/g-C₃N₄ heterostructures as highly efficient photocatalysts for molecular H₂ evolution under solar illumination. *Catalysts*. 2019;9(2): 169. <https://doi.org/10.3390/catal9020169>
56. Yin H., Yamamoto T., Wada Y., Yanagida S. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;83(1): 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.006>
57. Li T., Zhao L., He Y., Cai J., Luo M., Lin J. Synthesis of g-C₃N₄/SmVO₄ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;129: 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.031>
58. Bhati V. S., Takhar V., Raliya R., Kumar M., Banerjee R. Recent advances in g-C₃N₄ based gas sensors for the detection of toxic and flammable gases: a review. *Nano Express*. 2022;3(1): 014003. <https://doi.org/10.1088/2632-959x/ac477b>
59. Li S., Wang Z., Wang X., ... Huang W. Orientation controlled preparation of nanoporous carbon nitride fibers and related composite for gas sensing under ambient conditions. *Nano Research*. 2017;10(5): 1710–1719. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1423-8>
60. Wang D., Gu W., Zhang Y., Hu Y., Zhang T., Tao X., Chen W. Novel C-rich carbon nitride for room temperature NO₂ gas sensors. *RSC Advances*. 2014;4(35): 18003–18006. <https://doi.org/10.1039/c4ra02127d>
61. Zhai J., Wang T., Wang C., Liu D. UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C₃N₄/ZnO composites at room temperature. *Applied Surface Science*. 2018;441: 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.026>
62. Hang N. T., Zhang S. Efficient exfoliation of g-C₃N₄ and NO₂ sensing behavior of graphene/g-C₃N₄ nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017;248: 940–948. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.199>
63. Karthik P., Gowthaman P., Venkatachalam M., Saroja M. Design and fabrication of g-C₃N₄ nanosheets decorated TiO₂ hybrid sensor films for improved performance towards CO₂ gas. *Inorganic Chemistry Communications*. 2020;119: 108060. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108060>
64. Zhang Y., Zhang D., Guo W., Chen S. The α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterostructural nanocomposites with enhanced ethanol gas sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;685: 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.220>
65. Yue J., Xu J., Hong B., ... Wang X. Synthesis and calcination-temperature-dependent gas-sensing performance of g-C₃N₄/Co₃O₄ heterojunctions for toluene gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023;34(21). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10957-y>
66. Govind A., Bharathi P., Mathankumar G., ... Navaneethan M. Enhanced charge transfer in 2D carbon-rich g-C₃N₄ nanosheets for highly sensitive NO₂ gas sensor applications. *Diamond and Related Materials*. 2022;128: 109205. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109205>
67. Zhang Y., Liu J., Chu X., Liang S., Kong L. Preparation of g-C₃N₄-SnO₂ composites for application as acetic acid sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;832: 153355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153355>
68. Wang D., Huang S., Li H., ... Yang J. Ultrathin WO₃ nanosheets modified by g-C₃N₄ for highly efficient acetone vapor detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;282: 961–971. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.138>
69. Ullah M., He L., Liu Z., ... Shi K. Rational fabrication of a g-C₃N₄/NiO hierarchical nanocomposite with a large surface area for the effective detection of NO₂ gas at room temperature. *Applied Surface Science*. 2021;550: 149368. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149368>
70. Patrick D. S., Govind A., Bharathi P., ... Navaneethan M. Hierarchical ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced NO₂ gas sensing applications. *Applied Surface Science*. 2023;609: 155337. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155337>
71. Sun D., Wang W., Zhang N., ... Ruan S. g-C₃N₄/In₂O₃ composite for effective formaldehyde detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022;358: 131414. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131414>
72. Meng F., Chang Y., Qin W., ... Ibrahim M. ZnO-reduced graphene oxide composites sensitized with graphitic carbon nitride nanosheets for ethanol sensing. *ACS Applied Nano Materials*. 2019;2(5): 2734–2742. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00257>
73. Akhtar A., Cheng J., Chu X., Liang S., Dong Y., He L. Acetone sensing properties of the g-C₃N₄-CuO nanocomposites prepared by hydrothermal method.

Materials Chemistry and Physics. 2021;265: 124375. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124375>

74. Hou M., Gao J., Yang L., Guo S., Hu T., Li Y. Room temperature gas sensing under UV light irradiation for $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene derived lamellar TiO_2 -C/g- C_3N_4 composites. *Applied Surface Science*. 2021;535: 147666. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147666>

75. Wang H., Bai J., Meng D., ... Lu G. Visible light activated excellent NO_2 sensing based on 2D/2D ZnO /g- C_3N_4 heterojunction composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020;304: 127287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127287>

76. Han C., Li X., Liu J., ... Liu Y. In_2O_3 /g- C_3N_4 /Au ternary heterojunction-integrated surface plasmonic and charge-separated effects for room-temperature ultrasensitive NO_2 detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022;371: 132448. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132448>

77. Liu S., Yu B., Zhang H., Fei T., Zhang T. Enhancing NO_2 gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;202: 272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.086>

78. Kim H. W., Na H. G., Kwon Y. J., ... Kim S. S. Microwave-assisted synthesis of graphene- SnO_2 nanocomposites and their applications in gas sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017;9(37): 31667. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02533>

79. Yan H., Song P., Zhang S., Yang Z., Wang Q. Facile synthesis, characterization and gas sensing performance of ZnO nanoparticles-coated MoS_2 nanosheets. *Journal of Alloys*

and Compounds. 2016;662: 118. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.066>

80. Zhao P. X., Tang Y., Mao J., ... Zhang X. M. One-dimensional MoS_2 -decorated TiO_2 nanotube gas sensors for efficient alcohol sensing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;674: 252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.029>

Информация об авторах

Буй Конг Доан, аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт Петербург, Российская Федерация).

Налимова Светлана Сергеевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры микро- и нанoeлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3065-3961>
sskarpova@list.ru

Нгуен Ван Ту Ань, аспирант кафедры «физическая электроника», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Санкт Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-7198-6329>
anh.spbpu@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.07.2024; принята к публикации 15.07.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Обзор

Обзорная статья

УДК 54-161:546.22/.24: 546.05

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия; 1.4.4. Физическая химия;
1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 2. Синтез с применением реакций химического транспорта. Обзор

А. П. Вельмузов[✉], М. В. Суханов, Е. А. Тюрина, В. С. Ширяев

ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых Российской академии наук»,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация

Аннотация

Цель: Во второй части обзора представлены результаты получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия с применением реакций химического транспорта.

Экспериментальная часть: Глубокая очистка и вакуумная загрузка металлического галлия, теллурида галлия(III) и редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием йодида галлия(III) в качестве транспортирующего агента позволили снизить содержание примеси водорода, кислорода и гетерогенных включений в стеклах на 1–2 порядка по сравнению с традиционным синтезом стекол. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность РЗЭ как геттеров для связывания и последующего удаления примеси кислорода из халькогенидного расплава.

Выводы: Ключевым результатом, достигнутым за счет снижения содержания примесей, является лазерная генерация в среднем ИК диапазоне в массивных образцах халькогенидных стекол, легированных РЗЭ, и в волоконных световодах на их основе, которая ранее была неосуществима в этих материалах.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; особо чистые вещества; оптические материалы; синтез; химические транспортные реакции; лазерная генерация

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории «Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона», государственное задание FFSR-2024-0001 и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта «Техноплатформа 2035».

Для цитирования: Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С. Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 2. Синтез с применением реакций химического транспорта. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 190–202. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

For citation: Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryaev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 2. Synthesis using chemical transport reactions. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 190–202. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

✉ Вельмузов Александр Павлович, e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru
© Вельмузов А. П., Суханов М. В., Тюрина Е. А., Ширяев В. С., 2025



1. Введение

Перспективным направлением практического применения стекол на основе халькогенидов германия и галлия является разработка люминесцентных и лазерных источников излучения среднего ИК диапазона [1, 2]. До недавнего времени исследования в этой области находились на уровне оценки потенциальных возможностей халькогенидных стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), как лазерных материалов [3, 4]. При сотрудничестве Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН), Научного центра волоконной оптики им. Е. М. Дианова (НЦВО) и Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН) впервые удалось достичь лазерную генерацию на длине волны ≥ 5 мкм сначала в массивных образцах халькогенидных стекол, легированных РЗЭ [5], а затем и в волоконных световодах на их основе [6–8].

В последние несколько лет возрастает интерес к стеклам на основе теллуридов германия и галлия в виду их оптической прозрачности в широком спектральном диапазоне вплоть до 35 мкм для массивных образцов [9] и 16 мкм для волоконных световодов [10]. Благодаря этому такие стекла перспективны для передачи излучения CO_2 лазера с рабочими длинами волн на 9.3 и 10.6 мкм [11]. Оптические устройства на основе теллуридных стекол могут быть использованы для решения задач, связанных с исследованием космоса [12–14].

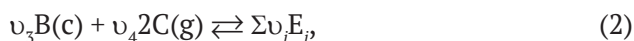
Принципиальная сложность получения особо чистых стекол, содержащих галлий и РЗЭ, является крайне низкая летучесть этих металлов в форме простых веществ и халькогенидов [15, 16]. Это практически исключает возможность дистилляционной очистки стеклообразующего расплава, являющейся важнейшим этапом при получении халькогенидных стекол с низким содержанием примесей [17].

Целью данного обзора было систематизировать научные основы способов получения особо чистых халькогенидных стекол, разработанных за последние 15 лет в ИХВВ РАН. В первой части обзора приведены результаты синтеза шихты через летучие йодиды p -элементов, монохалькогениды германия, термическим разложением сульфид- и селенид-йодидов германия [18]. Вторая часть посвящена применению реакций химического транспорта для получения халькогенидных стекол с низким содержанием приме-

сей. Приводятся данные о РЗЭ как эффективных геттерах для связывания примеси кислорода в теллуридных стеклах.

2. Получение халькогенидных стекол с использованием реакций химического транспорта

Химический транспорт является одним из эффективных методов глубокой очистки веществ [19, 20]. Метод основан на взаимодействии паров транспортирующего агента с целевым труднолетучим веществом, приводящем к образованию одного или нескольких более летучих соединений. Для системы «основное вещество – примесь» реакции химического транспорта могут быть записаны в виде



где A – основное вещество; B – примесь; C – транспортирующий агент; D_i – продукт взаимодействия с основным веществом; E_i – продукт взаимодействия с примесью; ν_i – стехиометрический коэффициент. Если при T_2 реакции (1) и (2) преимущественно протекают в прямом направлении, а при T_1 – в обратном, то создавая градиент температуры $T_2 \rightarrow T_1$ можно обеспечить транспортировку компонентов A и B из зоны с T_2 в зону T_1 . При условии, что термодинамически или кинетически реакция (1) является более предпочтительной, преимущественно будет транспортироваться компонент A . Это приведет к пространственному разделению основного вещества и примеси, что и обеспечивает эффект очистки.

Коэффициент разделения α для химических методов очистки определяется соотношением:

$$\alpha = \frac{x^*}{x^* + x} / \frac{y^*}{y^* + y}, \quad (3)$$

где x, x^* – концентрации основного вещества и примеси в исходных реагентах; y, y^* – концентрации основного вещества и примеси в продуктах реакции. Если примесь транспортируется менее эффективно, чем основное вещество, то продукты реакции обеднены примесью по сравнению с исходными реагентами, и $\alpha > 1$. Для упрощенного случая, когда все стехиометрические коэффициенты реакций (1) и (2) равны 1, α может быть оценен через стандартные термодинамические функции участников химического транспорта [20]:

$$\ln \alpha = \ln \frac{K_1^0}{K_2^0} = \frac{\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0}{RT} - \frac{\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0}{R}, \quad (4)$$

где K_1^0 и K_2^0 – стандартные константы равновесия реакций; $\Delta_r H_1^0$ и $\Delta_r H_2^0$ – изменения стандартных энтальпий реакций; $\Delta_r S_1^0$ и $\Delta_r S_2^0$ – изменения стандартных энтропий реакций; R – универсальная газовая постоянная; индекс 1 относится к реакции с участием основного вещества, индекс 2 – с участием примеси. При моделировании химического транспорта методом минимизации термодинамических потенциалов коэффициент разделения оценивается непосредственно через рассчитанные равновесные концентрации компонентов системы. Необходимо иметь в виду, что указанная методика расчета является оценочной, т. к. в действительности химический перенос веществ протекает в условиях далеких от термодинамического равновесия. Эффект разделения при химическом транспорте может быть основан не только на различиях констант равновесия, но и констант скоростей реакций с участием основного вещества и примеси.

2.1. Химический транспорт галлия

Удобным реагентом для вакуумной загрузки галлия в реактор с халькогенидной шихтой методом химического транспорта является йодид галлия(III). Этот транспортирующий агент может быть получен пропусканием паров йода над металлическим галлием в вакуумированном реакторе и далее очищен многократной дистилляцией. Химический транспорт основан на реакции:



При повышенных температурах реакция протекает в прямом направлении, переводя нелетучий галлий в паровую фазу в виде монойодида. В области реактора с пониженной температурой монойодид галлия диспропорционирует с выделением металлического галлия и GaI_3 . Основными лимитируемыми для оптических свойств халькогенидных стекол примесями, содержащимися в особо чистом галлии, являются Ga_2O_3 и $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Они имеют полосы поглощения в области 10, 15–20 мкм [21, 22] и при концентрациях выше предела растворимости могут находиться в форме гетерогенных включений. Указанные примеси образуются при манипуляциях (взвешивание, загрузка, хранение) с металлическим галлием и не контролируются в коммерческих образцах особой чистоты. Для оценки оптимальных условий химического транспорта,

обеспечивающих высокую эффективность загрузки галлия и его очистки от примеси оксида, было проведено моделирование системы $\text{GaI}_3 - \text{Ga} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ методом минимизации термодинамических потенциалов в программном пакете ИВТАНТЕРМО [23]. Количественную оценку эффективности очистки галлия от примеси кислорода проводили на основании расчета коэффициента разделения $\alpha_{[\text{O}]}(T)$, который определяли из соотношения начальной концентрации этой примеси в конденсированной фазе $n_{[\text{O}]}^0$ к равновесному давлению в паровой фазе $p_{[\text{O}]}(T)$ при заданной температуре:

$$a_{[\text{O}]}(T) = \frac{n_{[\text{O}]}^0}{\sum n_i^0} / \frac{p_{[\text{O}]}(T)}{\sum p_i(T)}, \quad (6)$$

где n_i^0 – начальное содержание i -го компонента в конденсированной фазе; $p_i(T)$ – равновесное давление i -го компонента при температуре T .

Результаты моделирования в виде температурных зависимостей относительных концентраций компонентов паровой фазы и коэффициента разделения примеси кислорода приведены на рис. 1а. Высокое содержание монойодида галлия в системе достигается при температурах $> 600^\circ\text{C}$. Из зависимости разностей концентраций компонентов паровой фазы при 600°C и заданной температуре T (метод потока [19]) следует, что эффективный транспорт будет наблюдаться при $\Delta T > 250^\circ\text{C}$ (рис. 1б). Кислородсодержащим компонентом паровой фазы является оксид галлия(I). При температуре 600°C коэффициент разделения составляет около 10^3 , что свидетельствует о высокой эффективности химического транспорта для очистки галлия от примеси кислорода. Полученные данные использовали в качестве опорных значений при разработке способа загрузки галлия.

Метод был применен для получения стекол системы $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$ [24]. Оптимальными условиями химического транспорта были: температура в ампуле с галлием $600\text{--}650^\circ\text{C}$; температура испарителя GaI_3 $220\text{--}240^\circ\text{C}$; температура приемника галлия $250\text{--}280^\circ\text{C}$. Шихту $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$, предварительно сплавленную с алюминием и TeCl_4 для связывания примеси кислорода и водорода, загружали в реактор с галлием вакуумной дистилляцией. Синтез стекла проводили при 800°C в течение 4-х часов в режиме перемешивающего качения печи.

На рис. 2 приведены спектры поглощения четырех образцов стекол, полученных различными

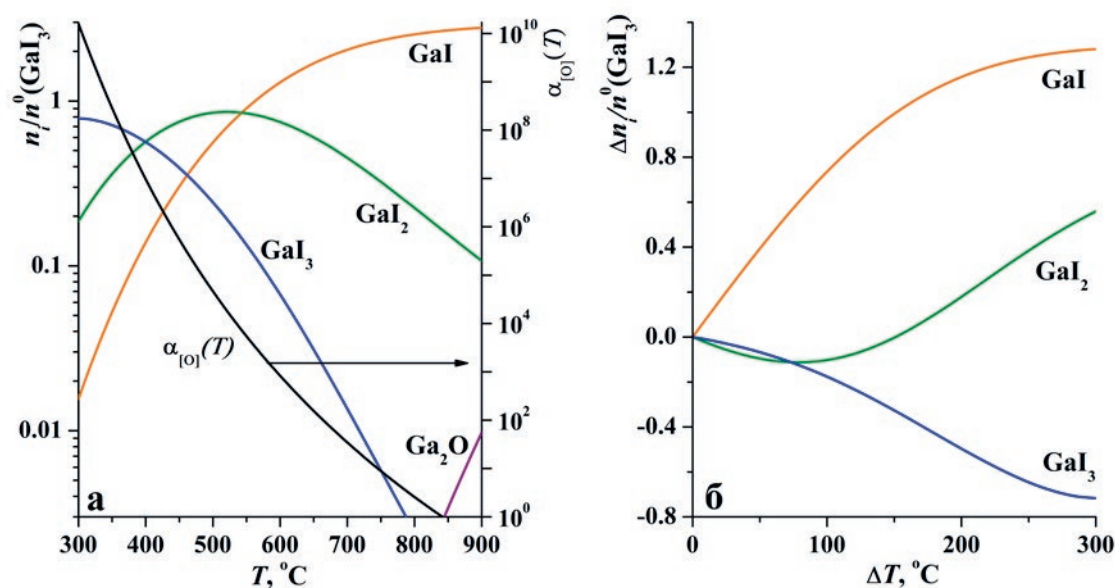


Рис. 1. Термодинамически обусловленный состав системы $\text{GaI}_3 - \text{Ga} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (а) и зависимость количества переносимого компонента паровой фазы от разности температур $\Delta T = 600^\circ\text{C} - T$ (б)

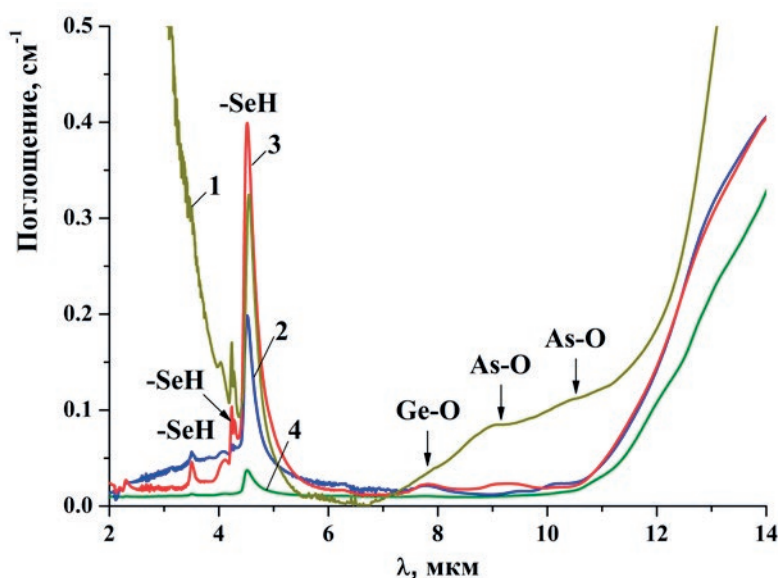


Рис. 2. Спектры поглощения стекол, полученных по различным методикам: 1 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, получен плавлением простых особо чистых веществ; 2 – образец $\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{67}$, полученный с добавлением геттеров и дистилляционной очисткой расплава; 3 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, полученный из образца 1 с добавлением галлия обычной загрузкой; 4 – образец $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$, полученный по методике образца 1 с добавлением галлия методом химического транспорта [24]

ми методами. Образец 1 состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$ получен плавлением простых особо чистых веществ без дополнительной очистки. Образец 2 состава $\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{67}$ получен с добавлением геттеров и дистилляционной очисткой расплава. Остальные два образца состава $\text{Ga}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$

синтезированы по той же методике с добавлением металлического галлия обычной загрузкой (образец 3) и химическим транспортом (образец 4). В образце 1 наряду с высокой интенсивностью полос поглощения наблюдается существенное рассеяние в коротковолновой области

спектра. Это обусловлено присутствием примеси оксида галлия(III) в форме гетерогенных включений. Добавление галлия в стекло $\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{67}$ традиционным методом приводит к увеличению интенсивности полос поглощения SeH-групп в 2 раза, оксидов германия и мышьяка – в 3 раза. Это связано с поступлением примесей Ga_2O_3 и $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (или более сложного состава), присутствующих в исходном металлическом галлии марки 7N. В стекле, полученном с использованием загрузки Ga химическим транспортом, интенсивность примесных полос поглощения ниже на порядок. Следовательно, разработанный способ обладает высокой эффективностью для получения галлийсодержащих халькогенидных стекол с низким содержанием примесей.

2.2. Химический транспорт теллурида галлия(III)

Недостатком химического транспорта галлия в форме простого вещества является его высокая химическая активность по отношению к кварцевому реактору. Это способствует образованию относительно летучих низших йодидов галлия и кремния, которые попадают в стеклообразующий расплав:



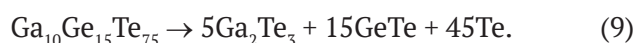
Для исключения контакта металлического галлия со стенками реактора при получении стекол системы Ga – Ge – Te был разработан способ транспортной загрузки теллурида галлия(III) [25, 26]. Способ основан на протекании реакции:



Согласно результатам термодинамического моделирования [25], существенный переход галлия в паровую фазу в форме GaI достигается при температурах выше 600 °С. Минимальное значение ΔT для эффективного химического транспорта теллурида галлия(III) при температуре 750 °С составляет 250 °С. Содержание примеси кислорода теоретически может быть снижено в 10^3 – 10^4 раз при температурах транспорта 680–700 °С. Экспериментально было установлено, что оптимальными условиями химического транспорта теллурида галлия(III) являются: температура в ампуле с Ga_2Te_3 680–720 °С; температура испарителя GaI_3 220–240 °С; температура приемника Ga_2Te_3 250–280 °С. Средняя скорость загрузки Ga_2Te_3 в таких условиях составляла $0.3 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Отдельной задачей при транспортной загрузке теллурида галлия(III) для получения осо-

бо чистых халькогенидных стекол является синтез этого соединения. Взаимодействие простых веществ в промежуточном реакторе требует последующего извлечения синтезированного теллурида и его помещение в установку для химического транспорта. При выполнении этих операций высока вероятность загрязнения реагента атмосферными примесями. Пропускание паров теллура над металлическим галлием по аналогии с синтезом GeTe [27] неэффективно, т. к. образующийся слой нелетучего Ga_2Te_3 препятствует дальнейшему протеканию реакции. В связи с указанными сложностями, был разработан способ синтеза Ga_2Te_3 , заключающийся в получении стекла состава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ взаимодействием простых веществ и последующее его термическое разложение. Согласно результатам рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [28] разложение стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ при температуре 750 °С может быть описано химической реакцией:



Способ был применен для синтеза особо чистых стекол $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ и $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$. На первом этапе получали шихту $(\text{GeTe})_x\text{Te}_{100-x}$ пропусканием паров теллура над смесью гранул германия с алюминием и загружали ее в ампулу с металлическим галлием. Ампулу запаивали и шихту плавил при 800 °С в течение пяти часов без отпайки от вакуумного поста. Далее из полученного расплава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ отгоняли теллур и теллурид германия(II) при 750 °С. Теллурид галлия(III) оставался в испарителе. На следующем этапе проводили транспортную загрузку теллурида галлия(III) в реактор с шихтой пропусканием йодида галлия(III). Для получения стекол $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$, обладающих повышенной устойчивостью к кристаллизации, рассчитанное количество йодида галлия(III) возвращали в шихту. Ампулу с шихтой отпайвали и плавил при 850 °С в течение пяти часов. Расплав закалывали в воду и отжигали при температуре 170 °С для снятия механических напряжений.

На рис. 3 приведены спектры поглощения стекол системы Ga – Ge – Te – I, полученных по различным методикам, в широком спектральном диапазоне (а), в области поглощения примеси оксидов германия (б), в области поглощения оксидов галлия (в). Наименьшая интенсивность полос примесного поглощения наблюдается для образца, полученного с применением химиче-

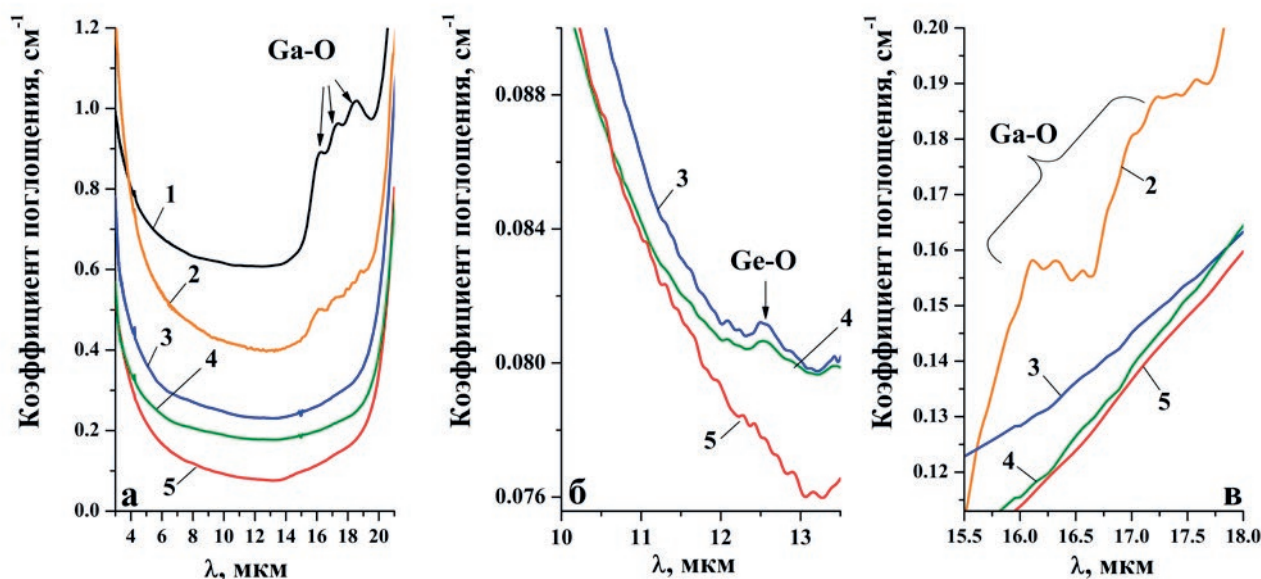


Рис. 3. Спектры поглощения стекол системы Ga – Ge – Te – I, полученных различными методами, в широком спектральном диапазоне (а), в области поглощения примеси оксидов германия (б), в области поглощения оксидов галлия (в). 1 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ плавлением простых веществ и йодида германия(IV); 2 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 в отдельном реакторе и последующим химическим транспортом; 3 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 пропусканием паров теллура над галлием и последующим химическим транспортом; 4 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{I}_2$ с загрузкой металлического галлия химическим транспортом [28]); 5 – $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с предварительным синтезом Ga_2Te_3 разложением $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ и последующим химическим транспортом [25]

ского транспорта Ga_2Te_3 , синтезированного термическим разложением стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. Интенсивности примесных полос в этом образце находятся ниже предела обнаружения, достигаемого для образцов длиной до 30 мм. Оценочное содержание примеси Ge–O, рассчитанное по поглощению в области 12.5 мкм, составляет <1 prb(мас.). К настоящему времени это является лучшим результатом для стекол на основе теллуридов германия и галлия. Отсутствие известного коэффициента поглощения для примеси кислорода в форме оксидов галлия затрудняет оценку ее содержания.

2.3. Химический транспорт РЗЭ

Интерес к халькогенидным стеклам, легированным РЗЭ, обусловлен возможностью достижения в них лазерной генерации в среднем ИК диапазоне. Было показано, что РЗЭ являются существенным источником примесей водорода и гетерогенных включений в халькогенидных стеклах [29]. Водород в РЗЭ присутствует в растворенном виде и в форме устойчивых гидридов [30]. Трудность очистки РЗЭ от водорода обыч-

ным нагреванием в вакууме обусловлена термической устойчивостью и тугоплавкостью гидридов: большинство из них заметно разлагаются только выше температуры плавления (> 1000 °C). Примесь водорода способна оказывать существенное негативное влияние на люминесцентные и генерационные свойства легированных халькогенидных стекол за счет безызлучательной примесной релаксации [31]. Это обусловлено спектральной близостью полос поглощения SH- и SeH-групп и эмиссионных полос РЗЭ.

Был предложен способ очистки РЗЭ от примеси водорода для получения особо чистых халькогенидных стекол, заключающийся в вакуумном сплавлении металлов с галлием [32]. Добавление галлия существенно снижает температуру разложения гидридов РЗЭ за счет образования легкоплавких интерметаллидов, например, Ga_3Tm , Ga_2Pr , Ga_2Tb . Это обеспечивает эффективную очистку при температурах 700–750 °C. В сочетании с загрузкой германия через монохалькогениды способ позволил существенно снизить содержание примеси водорода в форме SH- и SeH-групп в стеклах $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{S}_{59}$ и $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, ле-

гированных РЗЭ, с $(10-26) \pm 2$ ppm(ат.) до $(0.16-0.22) \pm 0.02$ ppm(ат.) (рис. 4) [32]. В полученном по разработанной методике образце состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, легированного Tb, впервые для халькогенидных стекол была достигнута лазерная генерация в области 5 мкм [5].

Для получения волоконных световодов, активированных РЗЭ, существенно возрастают требования к содержанию гетерогенных примесей, оказывающих негативное влияние на оптические потери. Легирование халькогенидных стекол приводит к загрязнению включениями оксидов РЗЭ и продуктов их взаимодействия с кварцевым реактором [33]. Для глубокой очистки от этого типа примесей был разработан способ, заключающийся в химическом транспорте РЗЭ в потоке йодида галлия(III) [34]:



где R – РЗЭ. Согласно результатам термодинамического моделирования систем $\text{GaI}_3 - \text{R} - \text{R}_2\text{O}_3$, эффективный химический транспорт РЗЭ будет протекать при температуре реактора выше 650°C и $\Delta T > 250^\circ\text{C}$. Равновесный коэффициент разделения для примеси кислорода при таких условиях находится на уровне $n \cdot 10^3$. Химическому транспорту дополнительно может

способствовать образование комплексных йодидов:



Летучесть таких комплексов существенно выше, чем простых йодидов соответствующих РЗЭ [35]. Экспериментально было установлено, что при предварительном сплавлении РЗЭ с галлием средняя скорость химического транспорта возрастает на два порядка. Это может быть обусловлено появлением дополнительного количества GaI по реакции (12), способствующего образованию комплексных йодидов. Такой подход позволяет проводить одновременную загрузку РЗЭ и галлия в реактор с шихтой.

В качестве базового стекла для легирования РЗЭ был выбран состав $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$. Это стекло обладает высокой устойчивостью к кристаллизации, что является критичным свойством для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями. Стекла легировали Ce, Pr, Nd, Tb, Dy на уровне 0.05–1 мас. %. Разработанный способ включал следующие основные этапы: 1) получение шихты Ge – Sb – Se пропусканием паров селена над смесью германия с сурьмой; 2) двукратная дистилляция

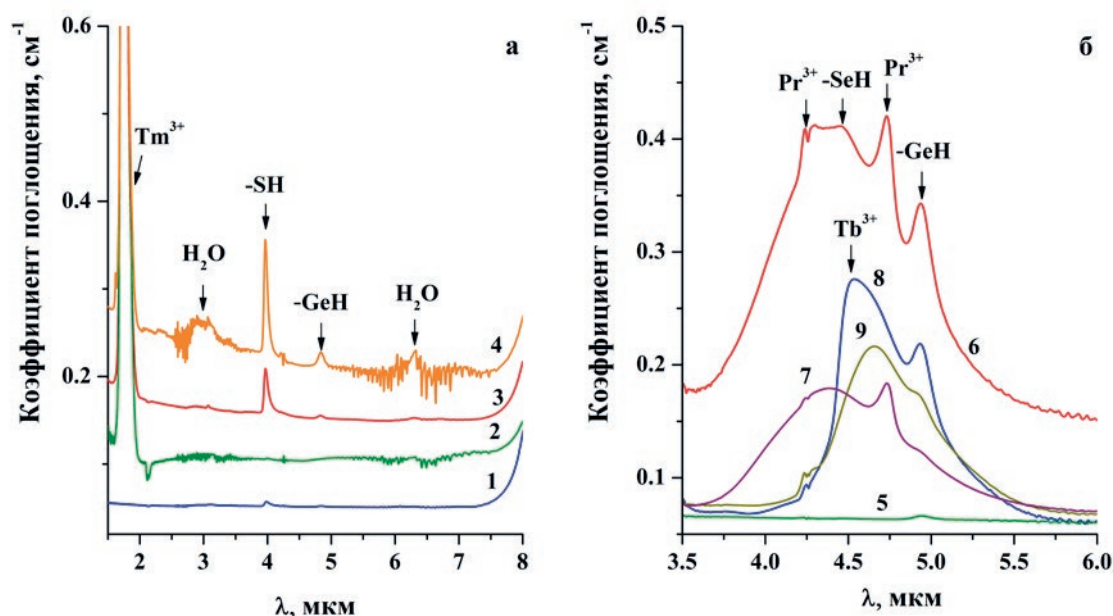


Рис. 4. Спектры поглощения стекол $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{S}_{59}$, легированных 1400 ppm(мас.) Tm (а), и $\text{Ga}_5\text{Ge}_{36}\text{Se}_{59}$, легированных 760 ppm(мас.) Pr или Tb, полученных с различными способами очистки РЗЭ (б). 1 – нелегированный образец; 2 – вакуумное сплавление Tm с галлием; 3 – обработка Tm в парах серы (методика предложена в [33]); 4 – без очистки Tm; 5 – нелегированный образец; 6 – без очистки Pr; 7 – вакуумное сплавление Pr с галлием; 8 – обработка Tb в парах селена; 9 – сплавление Tb с галлием [32]

шихты; 3) сплавление галлия с РЗЭ; 4) химический транспорт РЗЭ и галлия в потоке йодида галлия(III) в реактор; 5) дистилляционная загрузка шихты Ge – Sb – Se в реактор с галлием и РЗЭ; 6) плавление шихты $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + РЗЭ, закалка расплава, отжиг стекла.

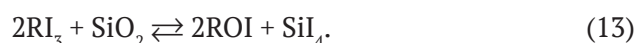
Было показано, что при химической транспортной загрузке редкоземельных металлов часть примесей (оксиды РЗЭ, SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , оксофториды РЗЭ), химически инертных к парам йодидов галлия, остаются в исходной ампуле. Примеси металлов (железа, марганца, титана, алюминия, олова и других), способные образовывать устойчивые и летучие при температурах 300–700 °С простые и комплексные йодиды, транспортируются вместе с йодидами РЗЭ; примеси вольфрама и молибдена не переходят в йодиды полностью и транспортируются частично. В процессе загрузки РЗЭ происходит их очистка от примесей фтора, водорода, кислорода, некоторых металлов, гетерогенных включений.

Были получены образцы стекол, легированных до 1 мас. % РЗЭ, с воспроизводимо низким содержанием примеси водорода в форме SeH-групп не более 1.5 ppm(ат.); металлов суммарно < 1 ppm(мас.); включений микронного размера < 10^2 шт./см³ и субмикронных частиц на уровне, не превышающем фоновое рассеяние стекла. Оптические потери в волоконном световоде с сердцевинной диаметром 20 мкм из стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb и стеклянной оболочкой $\text{Ge}_{12}\text{As}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{63}$ составляли 1.8 дБ/м на длине волны 1.56 мкм [6]. Это существенно мень-

ше значений, измеренных в бесструктурных световодах диаметром 230 мкм, легированных 500 ppm(мас.) PrCl_3 или PrI_3 , полученных в [36] традиционным способом (25–75 дБ/м).

Спектр лазерной генерации в волоконном световоде, полученном из стекла $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb, приведен на рис. 5 [7]. Накачку волокна длиной 53 см проводили тулиевым лазером ($\lambda = 1.98$ мкм). Максимальная выходная мощность достигала 150 мВт. Возможность достижения лазерной генерации в области 5 мкм в легированных халькогенидных стеклах с практически значимыми характеристиками коррелирует с наличием в них микронных гетерогенных включений и оптическими потерями, обусловленными этими включениями. Значимые характеристики лазерной генерации к настоящему времени достигнуты только в образцах, полученных с применением разработанного способа загрузки шихты и РЗЭ, в которых содержание микронных включений не превышает < 10^2 шт./см³.

Ограничение разработанного способа загрузки РЗЭ обусловлено высокой реакционной способностью их йодидов по отношению к кварцевому стеклу [37]:



Йодиды РЗЭ в этой реакции проявляют себя как транспортирующие агенты для оксида кремния(IV), который поступает в халькогенидную шихту. Гетерогенные включения SiO_2 , по видимому, являются основными источниками избыточных оптических потерь в волоконных световодах на основе легированных халькоге-

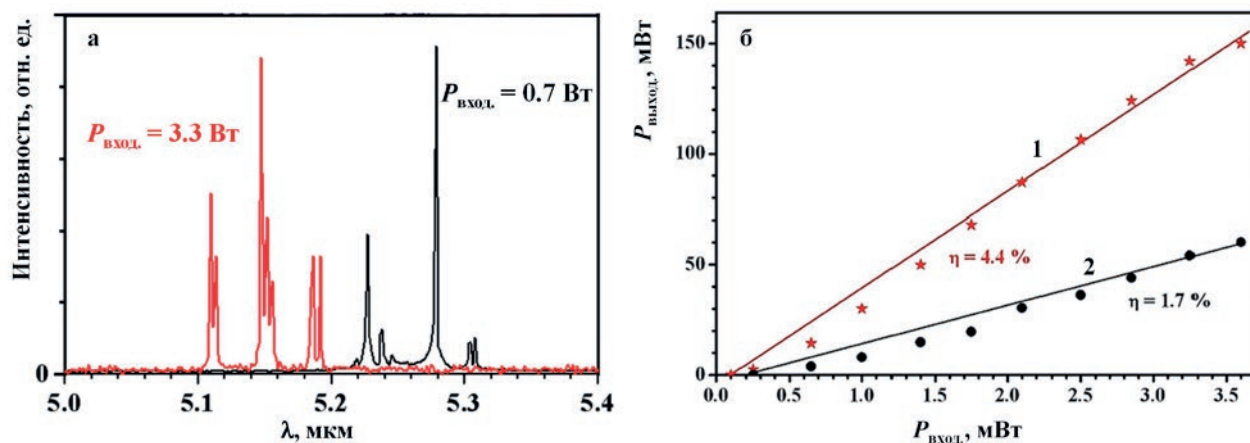


Рис. 5. Спектры лазерной генерации волоконного световода, вытянутого из стекла состава $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ + 1130 ppm(мас.) Tb, со стеклянной оболочкой $\text{Ge}_{12}\text{As}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{63}$ (а) и зависимость выходной мощности генерации $P_{\text{выход}}$ от мощности накачки $P_{\text{вход}}$ (б). Кривые б1 и б2 относятся к оптическим схемам с использованием приставного зеркала и без него соответственно. Параметр η – дифференциальная эффективность [7]

нидных стекол. Для улучшения лазерных характеристик халькогенидных волоконных световодов необходимо дальнейшее снижение содержания этой примеси.

3. Применение РЗЭ для связывания примеси кислорода

В связи с недостатками алюминия и магния, указанными в [18], был начат поиск альтернативных геттеров для получения особо чистых халькогенидных стекол с низким содержанием примеси кислорода. Было замечено, что наряду с увеличением интенсивности полос поглощения водородсодержащих примесей, добавление РЗЭ приводит к существенному увеличению прозрачности стекол в областях поглощения оксидов германия, теллура и галлия. Результаты термодинамического моделирования предсказывают высокую способность РЗЭ восстанавливать оксиды компонентов халькогенидных стекол, которая возрастает в ряду (Al) \rightarrow Eu \rightarrow Ce \rightarrow La \rightarrow Pm \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Yb \rightarrow Gd \rightarrow Dy \rightarrow Tb \rightarrow Tm \rightarrow Lu \rightarrow Ho \rightarrow Er \rightarrow Y [38].

Для экспериментального подтверждения эффективности РЗЭ как геттеров примеси кислорода была получена серия стекол состава $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ + 1000 ppm(мас.) РЗЭ [38]. Спектры поглощения полученных образцов приведены на рис. 6. В спектре стекла $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ проявляются интенсивные полосы поглощения Te–O (13.6 мкм) и Ge–O (12.6 и 8.0 мкм). В спектре образца $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ без добавления геттера интенсивность этих полос снижается в 30–50 раз.

Появляются интенсивные полосы Ga–O в диапазоне 15–20 мкм и малоинтенсивная полоса в области 10 мкм, которая может соответствовать примеси Ga–OH [22]. Следовательно, галлий достаточно эффективно восстанавливает оксиды германия и теллура и повышает прозрачность теллуридных стекол в области 8–15 мкм. Добавление 1000 ppm(мас.) алюминия и РЗЭ в стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ приводит к существенному снижению интенсивности ($<5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) полос поглощения Ga–O, Ga–OH и Ge–O за счет большей восстановительной способности этих элементов по сравнению с галлием. Это соответствует снижению содержания примеси оксида галлия(III) на 3 порядка. В спектрах стекол, легированных Al, Pr, Sm, La и Eu, появляются полосы поглощения от соответствующих оксидов [39]. При дистилляции стеклообразующего расплава можно ожидать существенное снижение интенсивности этих полос за счет нелетучести оксидов. Однако отсутствие полос поглощения в исходных образцах является предпочтительным, т. к. может иметь место неполное удаление оксидов при дистилляции. В спектре образца, легированного Eu, интенсивность оксидной полосы наибольшая среди исследованных РЗЭ, и присутствуют полосы поглощения Ga–O. Это обусловлено склонностью европия к быстрому окислению на воздухе и наименьшей среди РЗЭ восстанавливающей способностью согласно результатам термодинамического моделирования.

В спектрах стекол, легированных Dy, Tb, Sm и Pr, проявляются полосы поглощения за счет

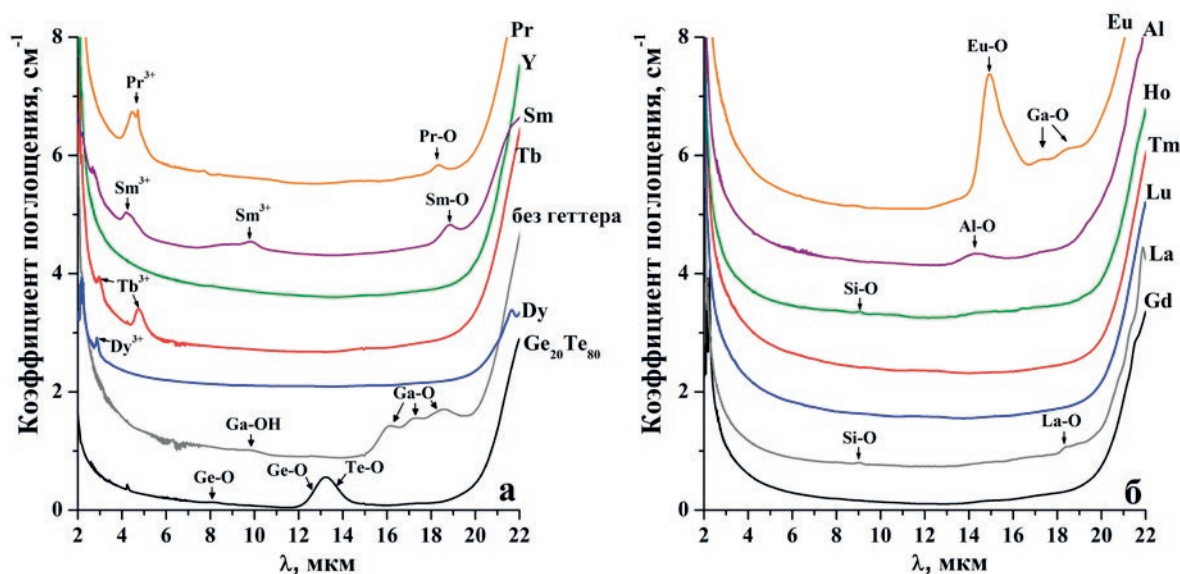


Рис. 6. Спектры поглощения стекол $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ с добавлением 1000 ppm(мас.) геттера [38]

электронных переходов [40]. Среди исследованных образцов стекол $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ в спектральной области 2–20 мкм отсутствуют интенсивные полосы поглощения при легировании Y, Gd и Lu. Эти геттеры, по-видимому, являются наиболее подходящими для получения особо чистых теллуридных стекол с низким содержанием примеси кислорода. В этот ряд так же можно включить Ho и Tm, так как их полосы поглощения, обусловленные электронными переходами, находятся в коротковолновой области (< 2 мкм) и практически не проявляются в спектре теллуридного стекла. Однако в спектрах сульфидных и селенидных стекол эти полосы будут присутствовать.

Среди 11 РЗЭ, для которых исследована способность связывать примесь кислорода в халькогенидных стеклах, можно выделить следующие группы:

1) не дают полос поглощения за счет электронных переходов и примеси оксидов – Y, Gd, Lu;

2) дают полосы поглощения за счет электронных переходов, но не дают оксидные полосы – Tm, Dy, Tb и Ho;

3) дают оксидные полосы поглощения – Eu, Sm, Pr, La.

Преимуществами РЗЭ 1) и 2) групп по сравнению с алюминием, традиционно используемым в качестве геттера, являются:

- высокая эффективность восстановления оксидов галлия, германия и теллура;
- более полное удаление при дистилляции расплава халькогенидного стекла;
- отсутствие интенсивных полос поглощения от оксидов в области прозрачности стекол;
- меньшая травящая способность по отношению к реактору из кварцевого стекла.

Эти РЗЭ рекомендованы в качестве геттеров для получения особо чистых стекол с предельно низким содержанием примеси кислорода. Например, эффективность Dy как геттера при получении особо чистых стекол системы Ge – As – Sb – S была показана в работе [41].

Недостатком РЗЭ как геттеров кислорода по сравнению с алюминием являются быстрое окисление при хранении на воздухе. Алюминий при контакте с кислородом и влагой воздуха покрывается тонкой, но плотной защитной пленкой, предотвращающей его дальнейшее окисление. РЗЭ, в первую очередь La, Pr, Ce, Nd, Eu и Sm, достаточно быстро окисляются с образованием оксидов, гидроксидов, карбонатов и гидрокарбонатов. Окисление проникает глубоко в объем

металла, поэтому использование этих РЗЭ требует специальной подготовки образца. В меньшей степени окисление на воздухе характерно для Y, Gd и Lu.

4. Заключение

Метод химического транспорта демонстрирует высокую эффективность при получении особо чистых халькогенидных стекол с предельно низким содержанием лимитируемых примесей. Это обусловлено фундаментальными причинами, заключающимися в том, что коэффициент разделения при таком способе глубокой очистки определяется соотношениями констант равновесия или скоростей химических реакций с участием основного вещества и примесей. Выбор подходящего транспортирующего агента и оптимизация условий проведения процесса позволяет достичь высоких значений коэффициента разделения и обеспечить снижение содержания примесей на несколько порядков за одну стадию.

Существенное преимущество химического транспорта заключается в том, что это не только способ глубокой очистки, но и вакуумной загрузки компонентов шихты в реактор. Это исключает последующее взаимодействие очищенных веществ с воздушной атмосферой вплоть до стадии извлечения готового стекла из реактора.

Оптимальными, но не единственными транспортирующими агентами для проведения глубокой очистки компонентов халькогенидной шихты являются йодиды *p*-элементов. Это обусловлено несколькими фундаментальными и технологическими причинами. Во-первых, йодиды проявляют меньшую химическую активность к кварцевому стеклу при повышенных температурах по сравнению с другими галогенидами. Во-вторых, остаточные количества йода (как правило, менее 0.1 ат. %) не оказывают негативное влияние на целевые свойства стекол. Как отмечалось в первой части обзора [18], небольшие добавки йода повышают кристаллизационную устойчивость стекол, увеличивают общий уровень прозрачности и расширяют ее диапазон, способствуют растворению РЗЭ. В-третьих, йодиды досрочно легко синтезировать в лабораторных условиях без применения высокотоксичных реагентов. Наряду с йодидом галлия(III) для химического транспорта компонентов шихты может быть использован йодид германия(IV), особенно при получении стекол, не содержащих галлий.

Дальнейшее совершенствование разработанных способов получения особо чистых халькогенидных стекол может заключаться в проведении многократной очистки компонентов шихты химическим транспортом. В этом случае эффективность удаления примесей по сравнению с однократным процессом возрастает в α^{n-1} раз, где n – количество стадий. Другим направлением является расширение ассортимента компонентов шихты, для очистки и загрузки которых может быть применен химический транспорт. К одним из таких компонентов относится йодид серебра. Добавление AgI существенно повышает кристаллизационную устойчивость теллуридных стекол и позволяет изготавливать из них волоконные световоды [10, 42].

Важнейшим результатом, представленным в обзоре, является достижение в халькогенидных стеклах лазерной генерации в среднем ИК диапазоне на РЗЭ, которая ранее была неосуществима. Этот результат является примером решения классической задачи химии высокочистых веществ – повышение уровня чистоты материалов привело к открытию в них нового функционального свойства, которое не проявлялось ввиду высокого для этого свойства содержания примесей. Это позволяет относить халькогенидные стекла к классу лазерных материалов [43] и существенно расширяет области их практического применения.

Заявленный вклад авторов

Вельмузов А. П. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Суханов М. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Тюрина Е. А. – развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Ширяев В. С. – концепция исследования, проведение исследования, редактирование.

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. Heo J., Chung W. J., Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead publishing series in electronic and optical materials;

2014;44: 347–380. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.347>

2. Jackson S. D., Jain R. K. Fiber-based sources of coherent MIR radiation: key advances and future prospects. *Optics Express*. 2020;28(21): 30964–31017. <https://doi.org/10.1364/OE.400003>

3. Sojka L., Tang Z., Zhu H., ... Sujecki S. Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy³⁺, Pr³⁺ and Tb³⁺. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1632–1640. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001632>

4. Sujecki S., Sojka L., Beres-Pawlik E., ... Seddon A. B. Numerical modelling of Tb³⁺ doped selenide-chalcogenide multimode fibre based spontaneous emission sources. *Optical and Quantum Electronics*. 2018;50: 416. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1255-5>

5. Churbanov M. F., Denker B. I., Galagan B. I., ... Velmuzhov A. P. First demonstration of ~ 5 µm laser action in terbium-doped selenide glass. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2020;126(7): 117. <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07473-w>

6. Denker B. I., Galagan B. I., Koltashev V. V., ... Velmuzhov A. P. Continuous Tb-doped fiber laser emitting at ~5.25 µm. *Optics and Laser Technology*. 2022;154: 108355. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108355>

7. Koltashev V. V., Denker B. I., Galagan B. I., ... Plotnichenko V. G. 150 mW Tb³⁺ doped chalcogenide glass fiber laser emitting at λ > 5 µm. *Optics & Laser Technology*. 2023;161: 109233. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>

8. Shiryayev V. S., Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., ... Plotnichenko V. G. Core-clad terbium doped chalcogenide glass fiber with laser action at 5.38 µm. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021;567: 120939. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939>

9. Le Coq D., Cui S., Boussard-Plédel C., Masselin P., Bychkov E., Bureau B. Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 µm. *Optical Materials*. 2017;72: 809–812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.038>

10. Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 µm. *Optics Express*. 2014;22(18): 21253. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>

11. Chatwin C. R. Carbon dioxide laser. In: *Encyclopedia of modern optics*. 2005: 289–400. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00845-9>

12. Wilhelm A. A., Boussard-Plédel C., Coulombier Q., Lucas J., Bureau B., Lucas P. Development of far-infrared-transmitting Te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics. *Advanced Materials*. 2007;19: 3796–3800. <https://doi.org/10.1002/adma.200700823>

13. Bureau B., Maurugeon S., Charpentier F., Adam J.-L., Boussard-Plédel C., Zhang X.-H. Chalcogenide glass fibers for infrared sensing and space optics. *Fiber and Integrated Optics*. 2009; 28: 65–80. <https://doi.org/10.1080/01468030802272542>

14. Zhang S., Zhang X., Barillot M., ... Parent G. Purification of Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅ glass for far infrared transmitting optics for space application. *Optical Materials*. 2010;32: 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.02.030>

15. Speiser R., Johnston H. L. Vapor pressures of inorganic substances. IX. Gallium. 1953;75(6): 1469–1470. <https://doi.org/10.1021/ja01102a057>

16. Habermann C. E., Daane A. H. Vapor pressures of the rare-earth metals. *The Journal of Chemical Physics*. 1964;41: 2818–2827. <https://doi.org/10.1063/1.1726358>
17. Churbanov M. F., Shiryayev V. S. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). J.-L. Adam, X. Zhang (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead publishing series in electronic and optical materials; 2014;44: 3–35. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.3>
18. Вельмузов, А. П., Суханов, М. В., Тюрина, Е. А., Ширяев, В. С. Современные способы получения особо чистых стекол на основе халькогенидов германия и галлия. Часть 1. Синтез через летучие и легкоплавкие соединения. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 16–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12482>
19. Schäfer H. *Chemical transport reactions*. New York, London: Academic Press; 1964. 174 p.
20. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: Наука; 1981. 320 с.
21. He Y., Wang X., Nie Q., ... Dai S. Optical properties of Ge–Te–Ga doping Al and AlCl₃ far infrared transmitting chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2013;58: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
22. Taş A. C., Majewski P. J., Aldinger F. Synthesis of gallium oxide hydroxide crystals in aqueous solutions with or without urea and their calcination behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(6): 1421–1429. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00291.x>
23. ИВТАНТЕРМО: Термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0 [Электронный ресурс]. М.: ТЕРМОЦЕНТР РАН; 1992–2005.
24. Shiryayev V. S., Velmuzhov A. P., Tang Z. Q., Churbanov M. F., Seddon A. B. Preparation of high purity glasses in the Ga–Ge–As–Se system. *Optical Materials*. 2014;37: 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.021>
25. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Anoshina D. E., ... Shiryayev V. S. Preparation of high purity glasses based on germanium and gallium tellurides using chemical transport. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;585: 121529. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121529>
26. Суханов М. В., Вельмузов А. П., Тюрина Е. А., Благин Р. Д. *Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, содержащих галлий*. Патент РФ: 2770494. Оpubл. 18.04.2022, бюл. 11. Режим доступа: <https://patent.ru/patent/RU2770494C1.pdf>
27. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Distillation with separate condensation of components as a new way to prepare especially pure Ge_xTe_{100-x} glasses with precisely desired composition. *Separation and Purification Technology*. 2023;524: 124532. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124532>
28. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Shiryayev V. S., Plekhovich A. D. Preparation of high-purity germanium telluride based glasses with low oxygen impurity content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021;553: 120480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120480>
29. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Otopkova P. A., ... Shiryayev V. S. Rare earth elements as a source of impurities in doped chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022;593: 121793. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121793>
30. Михеева В. И., Кост М. Е. Гидриды редкоземельных металлов. *Успехи химии*. 1960;29(1): 55–73. <https://doi.org/10.1070/RC1960v029n01ABEH001216> [Mikheeva V. I., Kost M. E. The hydrides of the rare-earth metals. *Russian Chemical Reviews*. 1960;29(1): 55–73. <https://doi.org/10.1070/RC1960v029n01ABEH001216>]
31. Seddon A. B., Tang Z., Furniss D., Sujecki S., Benson T. M. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers. *Optics Express*. 2010;18(25): 26704. <https://doi.org/10.1364/OE.18.026704>
32. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plotnichenko V. G., Plekhovich A. D., Shiryayev V. S., Churbanov M. F. Preparation of REE-doped Ge-based chalcogenide glasses with low hydrogen impurity content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019;525: 119669. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119669>
33. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Kotereva T. V., Skripachev I. V., Churbanov M. F. New approach for preparation of high-purity sulfide-germanium glasses doped with praseodymium. *Optical Materials*. 2019;9(8): 3204–3214. <https://doi.org/10.1364/OME.9.003204>
34. Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Ketkova L. A., ... Sverchkov S. E. Method for preparing high-purity REE-doped chalcogenide glasses for bulk and fiber lasers operating at ~ 5µm region. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;608: 122256. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122256>
35. Boghosian S., Papatheodorous G. N. Halide vapors and vapor complex. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. 1996;23: 435–496. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(96\)23008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23008-9)
36. Tang Z., Sojka L., Furniss D., ... Seddon A. B. Comparative study of praseodymium additives in active selenide chalcogenide optical fibers. *Optical Materials Express*. 2018;8: 3910–3926. <https://doi.org/10.1364/OME.8.003910>
37. Van Erk W. Transport processes in metal halide gas discharge lamps. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(11): 2159–2166. <https://doi.org/10.1351/pac200072112159>
38. Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Evdokimov I. I., Kurganova A. E., Shiryayev V. S. Rare-earth metals as effective getters for purification of germanium telluride glasses from oxygen impurities. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;603: 122112. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122112>
39. Baun W., McDevitt N. T. Infrared absorption spectra of rare-earth oxides in the Region 800 to 240 cm⁻¹. *Journal of the American Ceramic Society*. 1963;46(6): 294. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11729.x>
40. Liu G. Electronic energy level structure. In: *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier (eds.). Berlin, Germany: Springer Verlag; 2005;83: 1–94. https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2_7
41. Karaksina E. V., Blagin R. D., Sukhanov M. V., ... Shiryayev V. S. Preparation and properties of especially pure Ge–Sb–As–S glasses for IR optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2024;642: 123158. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123158>
42. Shiryayev V. S., Velmuzhov A. P., Churbanov M. F., ... Plotnichenko V. G. Preparation and investigation of high

purity Ge–Te–AgI glasses for optical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013; 377: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.039>

43. Суханов М. В., Вельмузов А. П., Снопатин Г. Е., ... Сверчков С. Е. Халькогенидные стекла, легированные РЗЭ, – состоявшие лазерные материалы диапазона 5–6 мкм. *Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение: Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции, 7–9 июня 2022, Нижний Новгород*. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2022. с. 147.

Информация об авторах

Вельмузов Александр Павлович, к. х. н., с. н. с. лаборатории высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8739-3868>
velmuzhov.ichps@mail.ru

Суханов Максим Викторович, к. х. н., с. н. с. лаборатории высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0525-6286>
sukhanov@ihps-nnov.ru

Тюрина Елизавета Александровна, к. х. н., м. н. с. лаборатории высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК-диапазона, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6107-9862>
tyurina.ichps@mail.ru

Ширяев Владимир Семенович, д. х. н., заместитель директора по научной работе, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1726-7313>
shiryaev@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 15.08.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.216.2+538.975

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12764>

О механизме рекристаллизации халькогенидов висмута при фотонной обработке некогерентным излучением

Е. К. Белоногов^{1,2}, С. Б. Куцев^{1✉}, Д. В. Сериков³, С. А. Солдатенко¹, Т. Л. Тураева¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

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

³ООО «Воронежское конструкторское бюро средств связи»,
ул. Краснодарская, 16Б, Воронеж 394019, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы: Выявление природы и систематизация механизмов формирования градиентной структуры в приповерхностном слое халькогенида висмута при фотонной обработке некогерентным излучением ксеноновых ламп.

Экспериментальная часть: Методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, фотометрии исследованы полупроводниковые термоэлектрические ветви на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$. Рассмотрена природа наноструктурирования и формирования градиентного слоя в приповерхностной области термоэлектрика $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ при фотонной обработке некогерентным излучением ксеноновых ламп.

Выводы: Показано, что эти процессы могут быть обусловлены последовательностью самостоятельных процессов: ростом концентрации свободных электронов, снижением порога дефектообразования, локализацией в скин-слое высокого градиента температуры, генерацией и распространением звуковых фононов, собирательной и вторичной рекристаллизацией, образованием нанокристаллической фазы в системе Bi-Te-Se.

Ключевые слова: фотонная обработка, рекристаллизация, электронно-микроскопическое изображение, рентгеновская дифрактометрия, наноструктурированный слой, дефекты кристаллической решетки, халькогениды висмута

Для цитирования: Белоногов Е. К., Куцев С. Б., Сериков Д. В., Солдатенко С. А., Тураева Т. Л. О механизме рекристаллизации халькогенидов висмута при фотонной обработке некогерентным излучением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 203–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12764>

For citation: Belonogov E. K., Kushchev S. B., Serikov D. V., Soldatenko S. A., Turaeva T. L. On the mechanism of recrystallization of bismuth chalcogenides during photonic treatment with incoherent radiation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 203–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12764>

✉ Куцев Сергей Борисович, e-mail: kushev_sb@mail.ru

© Белоногов Е. К., Куцев С. Б., Сериков Д. В., Солдатенко С. А., Тураева Т. Л., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Увеличение эффективности термоэлектрических устройств наряду с поиском новых материалов включает разработку новых технологий реализации коммутационного соединения металл–полупроводник. Ранее авторами данной статьи была проведена серия исследований влияния импульсной фотонной обработки (ФО) излучением мощных ксеноновых ламп на механические свойства полупроводниковых термоэлектрических ветвей (на основе твердых растворов Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3) и адгезию коммутационных слоев [1], электрические свойства [2], теплопроводность и добротность термоэлектрических ветвей [3]. Данные исследования показали принципиальную возможность и эффективность использования метода ФО при создании термоэлектрических устройств. В работе [4] показано, что энергетическое воздействие ФО стимулирует локальную рекристаллизацию приповерхностного слоя, которая приводит к образованию на глубине ~ 500 нм области, характеризующейся градиентной дисперсностью кристаллической структуры, а именно, смежно расположенных крупных и наноразмерных кристаллитов и, как следствие, к изменению электрических свойств, теплопроводности и термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов.

Авторами работ [5–7] показано, что эффект от ФО по сравнению с традиционной термической обработкой проявляется в ускорении процессов диффузии [5], повышении дисперсности формируемых структур [6], снижении температурных порогов фазообразования [7]. В работах [8–10] рассмотрены возможные механизмы ускорения при фотонной активации процессов диффузии металла в полупроводниках, синтезе силицидов и рекристаллизации в пленках металлов. Однако, как показано в обзоре [11], действующие механизмы активации процессов ввиду их сложности и стадийности в каждом конкретном случае не одинаковы и требуют индивидуального рассмотрения с учетом атермической и термической природы. На примерах синтеза тонких пленок металлов, силицидов, карбидов, нитридов и оксидов авторы рассмотрели эффект ФО, проявляющийся в возбуждении электронной подсистемы (для кристаллизации аморфных материалов), разрыве межатомных связей, образовании вакансий, рекристаллизации. Подобные исследования массивных многокомпонентных полупроводниковых систем не проводились, и механизм влияния ФО на структуру приповерх-

ностной области полупроводникового материала $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ещё ожидает своей детализации.

Цель данной работы – выявление природы и систематизация механизмов формирования градиентной структуры в приповерхностном слое халькогенида висмута при ФО некогерентным излучением ксеноновых ламп.

2. Экспериментальная часть

Исходные образцы $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \sim 1$) для исследований были получены методом холодного и последующего горячего прессования в стальных пресс-формах из порошка материала соответствующего состава дисперсностью $0.063 \div 1$ мм.

ФО пластин проводили поочередно с двух сторон мощным излучением ксеноновых ламп (спектральный диапазон $\lambda = 0.2 \div 1.2$ мкм) в атмосфере аргона на установке УОЛП-1М с дозами излучения $E_{\text{и}} = 125 \div 175$ Дж/см², поступающего на образец, что соответствовало времени обработки $1 \div 1.4$ с.

Для исследования зависимости коэффициента отражения от длины волны для образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ использовали прямоугольные образцы размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм³ с гранями большего размера нормальными осями прессования брикета (z-срез) и параллельными осями прессования брикета (x-срез). Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировали на спектрофотометре Lambda 650 с модулем URA в диапазоне длин волн $0.190 \div 0.9$ мкм с разрешением ± 0.15 нм при температуре 300 К, угол падения излучения на образец не превышал 8°.

3. Результаты и их обсуждение

Ранее нами было установлено [4], что энергетическое воздействие ФО при $E_{\text{и}} \sim 175$ Дж/см² стимулирует локальную рекристаллизацию приповерхностного слоя с образованием в приповерхностной области твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (n-тип) градиентной области на глубине ~ 500 нм и более (рис. 1), в которой крупные кристаллиты размером $0.5 \div 3$ мкм граничат с приповерхностным наноструктурированным слоем с высокой плотностью дефектов (нанопоры, нанотрешины, включения) и размером кристаллитов $\sim 15 \div 30$ нм.

Модифицированный слой содержит большое количество пор и включений (рис. 1а), средняя плотность которых составляет $\sim 2 \cdot 10^{10}$ см⁻². Кристаллиты морфологически изотропны (средний размер $\sim 40 \div 60$ нм) и практически не содержат линейных дефектов (дислокаций).

Материал в объеме образца (начиная с глубины 1 мкм) имеет крупноблочную структуру (рис. 1б), размер кристаллитов $0.5 \div 3$ мкм. Для такой зёрненной структуры типично наличие крупных пластинчатых включений и трещин размером от 50 нм до 1 мкм, а также мелких глобулярных дефектов размером до 50 нм. Некоторые крупные кристаллиты содержат сетку дислокаций с линейной плотностью $\sim 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Изменение фазового состава образцов после ФО не обнаружено, о чем свидетельствуют исследования методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Таким образом, при облучении поверхности теллурида висмута высокоэнергетическим излучением ксеноновых ламп в течение очень короткого промежутка времени ($t = 1.4$ с) в приповерхностном слое материала происходит ускоренная рекристаллизация с образованием градиентной нанокристаллической структуры без изменения фазового состава.

Согласно [12] спектр излучения ксеноновых ламп ИНП-16/250 является некогерентным, охватывает диапазон длин волн $0.2\text{--}1.2$ мкм и имеет два максимума вблизи 0.4 и 0.9 мкм (рис. 3). Этот спектр был получен при минимальных значениях мощности излучения. При увеличении мощности ксеноновых ламп температура плазмы возрастает с увеличением доли ультрафиолетового излучения и уменьшением доли инфракрасного излучения [13].

По данным [14] концентрация свободных электронов в теллуриде висмута составляет $n = (2.0 \div 2.25) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При ФО поверхности

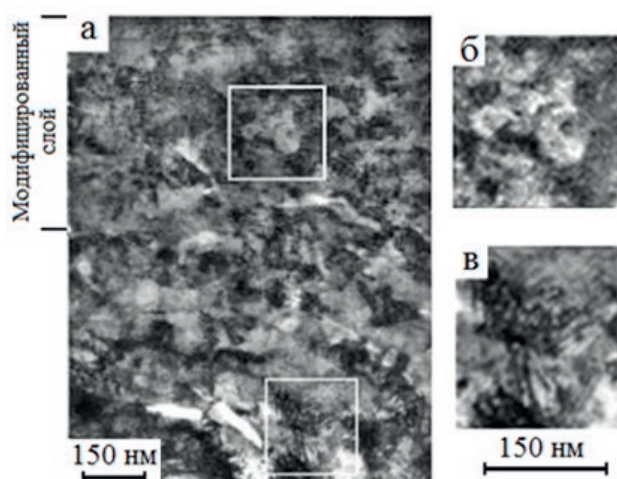


Рис. 1. ПЭМ изображение поперечного среза образца $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ после ФО в аргоне при $E_{\text{л}} \sim 175 \text{ Дж/см}^2$ [4]

Bi_2Te_3 за счет внутреннего фотоэффекта происходит увеличение концентрации свободных электронов. Максимуму интенсивности электромагнитного излучения ксеноновых ламп в инфракрасном диапазоне $0.8 \div 1.0$ мкм соответствует энергетический интервал фотонов $(2.0 \div 2.5) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($1.4 \div 1.6$ эВ). При дозе облучения с $E_{\text{л}} = 125 \text{ Дж/см}^2$, поступающего на образец за 1.4 с, поток фотонов составляет более $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ширина запрещенной зоны теллурида висмута составляет $0.15 \div 0.17$ эВ [15], поэтому энергии фотонов ксеноновых ламп достаточно для активации электронной проводимости в приповерх-

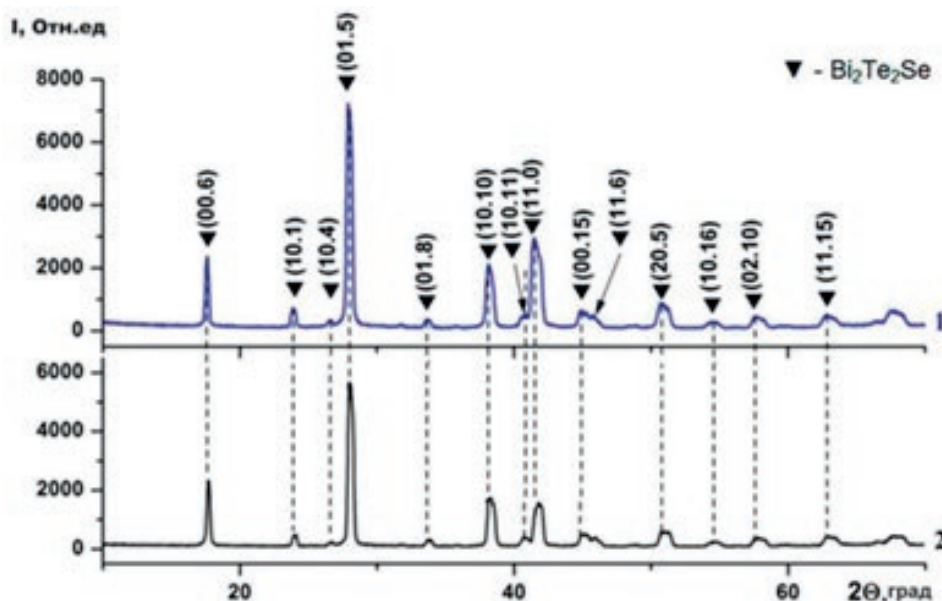


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от поверхности исследуемых образцов до (1) и после ФО в Ar с $E_{\text{л}} \sim 125 \text{ Дж/см}^2$ (2) [4]

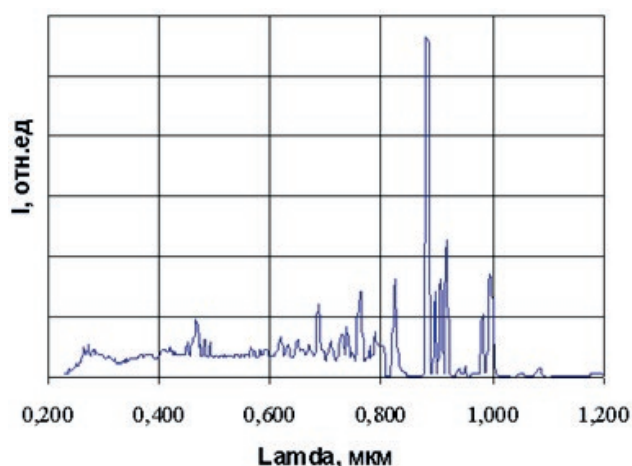


Рис. 3. Спектральное распределение интенсивности излучения ксеноновых ламп ИМП 16/250 [12]

ностном слое материала, толщина которого по порядку величины равна толщине скин-слоя для инфракрасного диапазона в Bi_2Te_3 . Таким образом, концентрация электронов в приповерхностном слое теллурида висмута в момент ФО сопоставима с концентрацией свободных электронов в металле. Свободные электроны в металле в процессе рассеяния электромагнитных волн формируют отраженную волну высокой интенсивности, пропуская малую долю излучения внутрь. Как правило, в инфракрасной и видимой частях спектра коэффициент отражения больше, чем в ультрафиолетовом диапазоне [16].

На рис. 4 приведены спектры отражения поверхностями z- и x-срезов исходных образ-

цов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Как видно из рисунка, для обоих образцов в спектре отсутствуют какие-либо максимумы или минимумы, свидетельствующие о поляризации или поглощении излучения кристаллом в данной области спектра. Кривые являются монотонными и подобны зависимостям, наблюдаемым для металлов в соответствующем диапазоне длин волн [16]. Коэффициент отражения составляет $20 \div 28$ и $42 \div 48$ % в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах соответственно. Небольшое различие отражательной способности образцов z- и x-среза свидетельствует о наименьшей шероховатости граней брикетов, которые нарезаны перпендикулярно оси прессования. Полученные результаты согласуются с данными работ [17,18], в которых исследования на просвет тонких пленок Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ толщиной ~ 100 нм в диапазоне длин волн $0,2 \div 1,1$ мкм показали низкую пропускающую способность. Так, коэффициент пропускания для Bi_2Te_3 составлял не более 15 %, а для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ не более 3 %.

Можно полагать, что для исследуемых образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ в процессе ФО будет проявляться скин-эффект, то есть экспоненциальное убывание поглощаемой энергии при удалении от поверхности. Толщину скин-слоя в теллуриде висмута для данного спектра излучения можно оце-

нить известным приближением $\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \nu \mu_0 \sigma}}$,

где ν – частота излучения, μ_0 – магнитная постоянная; μ – относительная магнитная проницаемость; σ – удельная электропроводность [19, 20].

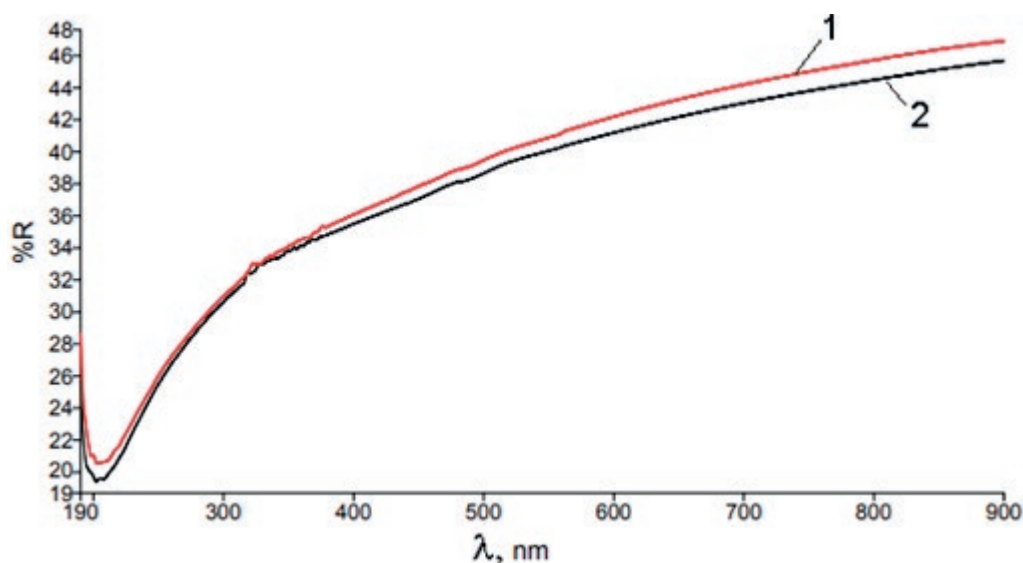


Рис. 4. Спектры коэффициента отражения кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$: кривая 1 – z-срез, кривая 2 – x-срез

На основе полученных данных на рис. 5 представлена зависимость толщины скин-слоя для Bi_2Te_3 от длины волны и энергии фотонов ФО. Толщина скин-слоя не превышает 90 нм для всего спектра излучения.

Также, для сравнения, нами была проведена оценка глубины поглощения излучения δ в поликристаллических пленках теллурида висмута для диапазона длин волн $0.2 \div 1.4$ мкм с использованием в расчетах оптических параметров материала [21,22]: $\delta = 2/\alpha$, где $\alpha = 4\pi k/\lambda_0$ – коэффициент затухания, k – коэффициент экстинкции [22], λ_0 – длина волны падающего излучения. Результаты представлены на рис. 6.

Сопоставление толщины скин-слоя, определенной из электрических и оптических характеристик в диапазоне длин волн $0.4 \div 1.2$ мкм, с результатами, описанными выше, позволяет сделать вывод о том, что вся энергия излучения поглощается в приповерхностном слое $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ толщиной не более 60 нм. Электрон-фотонное взаимодействие имеет место во всем диапазоне ФО ксеноновыми лампами, поэтому возможны несколько механизмов ускорения процесса рекристаллизации приповерхностного слоя. Во-первых, поглощение энергии в небольшом приповерхностном слое приводит к нагреванию поверхности, что инициирует активное распространение акустических фононов в приповерхностной области. Во-вторых, импульсное многократное возрастание количества носителей заряда (исключительно в приповерхностной области материала) приведет к градиенту концентрации и диффузии носителей заряда из

приповерхностной области в объем материала. Эти факторы приведут к интенсивному взаимодействию электронов и акустических фононов в скин-слое толщиной не более 60 нм. В результате электрон-фононного взаимодействия в приповерхностной области материала резко возрастает концентрация дефектов, в первую очередь вакансий, что ускоряет процесс рекристаллизации.

Из-за градиентного характера энергетического воздействия при ФО собирательная рекристаллизация в пределах скин-слоя очень затруднена, а вторичная рекристаллизация возможна, как в пределах скин-слоя, так и в объеме материала, что приводит к образованию градиентной зёрненной структуры у поверхности материала. Активация вторичной рекристаллизации в приповерхностном слое теллурида висмута обусловлена неравновесной концентрацией вакансий, которые активно диффундируют из скин-слоя.

Энергии фотонов ксеноновых ламп достаточно для образования и миграции вакансий теллура (соответственно $1.41 \div 1.18$ эВ и $0.94 \div 1.17$ эВ [15]). Следовательно, для коэффициента поглощения $\mu = 2.1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ($\lambda \approx 0.55$ мкм) [23] на глубине скин-слоя 50 нм интенсивность поглощенной энергии света ($I = 0.62 \cdot I_0 \exp(-\mu h) \approx 0.2 I_0$) составляет до 20 % от падающего при ФО, что соответствует числу поглощенных квантов света $\approx 6 \cdot 10^{19}$. В этом же слое облучаемого материала содержится около $3.3 \cdot 10^{16}$ атомов, поэтому доля атомов в возбужденном состоянии может быть крайне велика. В работах [24–25] показано, что лазерное облучение металлических пленок инициирует высокую концентрацию неравновесных вакансий (до 10^{-4}). С учетом практически равных величин энергии образования вакансий

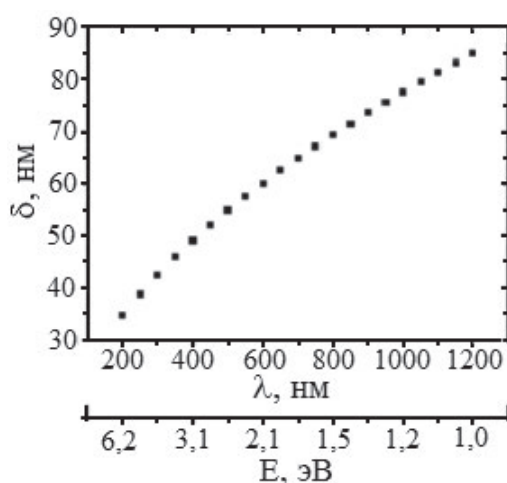


Рис. 5. График зависимости толщины скин-слоя от длины волны / энергии фотонов падающего излучения

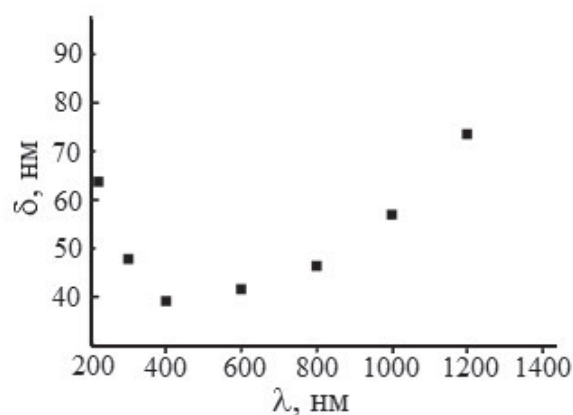


Рис. 6. Зависимость глубины поглощения для поликристаллических пленок теллурида висмута от длины волны падающего излучения

в металлах и теллуриде висмута $1.2 \div 1.4$ эВ [26] и $1.18 \div 1.41$ эВ [15] соответственно, можно полагать и для теллурида висмута концентрацию вакансий $\sim 10^{-4}$.

Природу эффекта ФО можно анализировать в рамках теории возбуждении электронной подсистемы кристалла высокоэнергичными квантами света [27]. Скин-эффект ограничивает проникновение света на глубину порядка длины волны. Поглощаемая энергия возбуждает поверхностные электронные состояния, релаксирующие в результате электрон-фононного взаимодействия преимущественно по безизлучательному механизму. Вероятность такого перехода в модели Биксона–

Йортнера [28] составляет $P = e \frac{2\pi v_{\text{эф}}^2 \rho_{\text{эф}}}{h}$, где $v_{\text{эф}}^2$ — некоторый эффективный матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, а $\rho_{\text{эф}}$ — эффективная плотность электронных состояний. Возбуждаемые поверхностные центры распространяют гиперзвуковые волны в объём образца. Возникающие фононы резонансных частот, определяемые упругими параметрами и симметрией кристалла, обладают амплитудой колебаний существенно более высокой, чем тепловые. Высокая энергия колеблющихся атомов позволяет им инициировать фазовые превращения и приводит к структурным перестройкам. Поскольку скорость гиперзвука на три порядка величины превышает скорость распространения теплового поля, мощные гиперзвуковые волны приводят к образованию точечных кристаллических дефектов, которые при термической обработке не возникают, либо возникают при более высоких температурах. Этот механизм фотонной активации объясняет ускорение процесса рекристаллизации в тонких пленках металлов при ФО [11].

Можно заметить, что образование градиентной структуры в приповерхностном слое (~ 500 нм) при ФО пластин $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ может быть обусловлено комплексным взаимодействием одновременно протекающих при ФО процессов: аморфизация, формирование нанокристаллической фазы, рост концентрации свободных электронов, генерация неравновесных вакансий под действием гиперзвуковых фононов, поток из скин-слоя точечных дефектов, рост пластичности материала, вторичная рекристаллизация, инициированная звуковыми фононами и градиентом температуры [29].

Существенное увеличение температуры приповерхностного слоя образца до $0.4 \div 1.0 T_{\text{пл}}$ при ФО [29] исключает аморфизацию приповерхностной области пластин $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. На дифрактограммах от пластин Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 после ФО отсутствуют пики (рис. 2), свидетельствующие об образовании новых фаз. Следовательно, процессы фазовых превращений, образования сверхструктур, спиноидального распада можно считать маловероятными в процессе ФО.

На рис. 7 схематично представлена иллюстрация процессов, assistiрующих фазовым и структурным превращениям в процессе ФО.

Можно предложить условное деление на структурные зоны вблизи поверхности пластин $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$: 1) наиболее дефектная область, сохраняющая после ФО нанокристаллические фазы; 2) область структурной перестройки материала гиперзвуковых фононов; 3) область вторичной рекристаллизации, инициированная звуковыми фононами, высокой концентрацией подвижных точечных дефектов, поступающих из скин-слоя. Эти зоны могут существенно перекрывать друг друга, однако сам градиентный принцип оста-

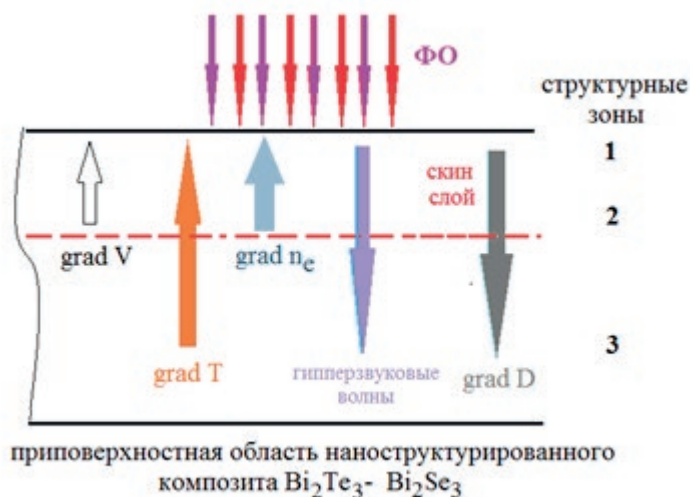


Рис. 7. Схематическая иллюстрация процессов, assistiрующих структурным превращениям у поверхности пластин $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ в процессе ФО: V — локальная концентрация вакансий; n_e — концентрация свободных электронов; T — локальная температура; D — средний размер кристаллитов; 1, 2, 3 — условные зоны, отличающиеся дисперсностью кристаллической структуры

ется и формирует градиентную зёрненную структуру, где наиболее дисперсные кристаллиты расположены вблизи поверхности материала, а наиболее крупные – в глубине.

4. Заключение

Таким образом, природа наноструктурирования и формирования градиентного слоя в приповерхностном слое теллурида висмута при ФО некогерентным излучением ксеноновых ламп обусловлена последовательностью самостоятельных процессов:

- рост концентрации свободных электронов;
- снижение порога дефектообразования;
- локализация в скин-слое большого градиента температуры;
- генерация и распространение звуковых фононов;
- вторичная рекристаллизация;
- образование нанокристаллической фазы в системе Bi-Te-Se.

В результате ФО некогерентным излучением ксеноновых ламп формируется приповерхностный слой с градиентом среднего размера кристаллитов $\text{grad } D$. У свободной поверхности величина $\text{grad } D$ в направлении объёма теллурида висмута достигает максимальной величины. Высокая скорость энергетического воздействия широкополосного излучения газоразрядных ламп вызывает наноструктурирование приповерхностной области, изменение структурно-морфологических параметров и физико-химических свойств массивного полупроводникового материала $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Определяющие факторы фотонной активации структурных превращений: внутренний фотоэффект, снижение порога дефектообразования.

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. Белоногов Е. К., Дыбов В. А., Костюченко А. В., Кущев С. Б., Сериков Д. В., Солдатенко С. А. Влияние импульсной фотонной обработки на механические свойства полупроводниковых термоэлектрических ветвей (на основе твердых растворов Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3) и адгезию

коммутационных слоев. *Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2019;5: 17–24. <https://doi.org/10.1134/S0207352819050056>

2. Гребенников А. А., Бочаров А. И., Кущев С. Б., ... Сафонов И. А. Влияние фотонной обработки на электро- и теплофизические свойства твердого раствора n -типа на основе Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 . I. Электрофизические свойства. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;5: 14–20. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-5-14-20>

3. Гребенников А. А., Бочаров А. И., Кущев С. Б., ... Сафонов И. А. Влияние фотонной обработки на электро- и теплофизические свойства твердого раствора n -типа на основе Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 . II. Теплопроводность и термоэлектрическая добротность. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;6: 22–27. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-6-22-27>

4. Belonogov E. K., Kushev S. B., Sumets M. P., ... Turaeva T. L. The effect of photonic processing on increasing the thermoelectric Q-factor of a solid solution Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 . *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023;14(3): 595–603. <https://doi.org/10.1134/s2075113323030061>

5. Капустин Ю. А., Колокольников Б. М., Свешников А. А. Фотостимулированная диффузия золота при импульсной фотонной обработке. *Физика и техника полупроводников*. 1990;24(2): 318–322. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/22840>

6. Вавилова В. В., Иевлев В. М., Исаенко А. П., Ковнеристый Ю. К. Влияние нагрева и импульсной фотонной обработки на релаксационные процессы и кристаллизацию аморфных сплавов в системе Fe-P-Si. *Неорганические материалы*. 2004;40(2): 196–204. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_17656315_76740243.PDF

7. Иевлев В. М., Солдатенко С. А., Кущев С. Б., Горожанкин Ю. В., Вахтель В. М. Эффект фотонной активации синтеза пленок силицидов в гетеросистеме (111)Si-Ni-Pt. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007;9(3): 216–227. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_9596050_91117226.pdf

8. Белявский В. И., Капустин Ю. А., Свиридов В. В. Подпороговое дефектообразование при мощной импульсной обработке кремния. *Физика и техника полупроводников*. 1991;25(7): 1204–1208. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/23492>

9. Кущев С. Б. Исследование фазового состава и субструктуры силицидов, образующихся при импульсной фотонной обработке некогерентным излучением пленок металлов на кремнии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Воронеж: 2000. 32 с. Режим доступа: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01000244921?page=1&rotate=0&theme=white>

10. Иевлев В. М., Тураева Т. Л., Латышев А. Н., Синельников А. А., Селиванов В. Н. Влияние фотонного облучения на процесс рекристаллизации тонких металлических пленок. *Физика металлов и металловедение*. 2007;103(1): 61–66. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_9446619_13781716.pdf

11. Иевлев В. М. Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп. *Успехи химии*. 2013;82(9): 815–834. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_20221098_56179330.pdf

12. Сербин О. В. Синтез нанодисперсных пленок титаната свинца и карбида вольфрама методом импульсной фотонной обработки. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Воронеж: 2003. 119 с. Режим доступа: <https://www.dissertat.com/content/sintez-nanodispersnykh-plenok-titanata-svintsa-i-karbida-volframa-metodom-impulsnoi-fotonnoi>
13. Маршак И. С. Импульсные источники света. М. – Л.: Госэнергоиздат; 1963. 336 с.
14. Вейс А. Н., Житинская М. К., Лукьянова Л. Н., Кутасов В. А. Особенности энергетического спектра теллурида висмута. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2013;3(177): 29–41. Режим доступа: <https://phymath.spbstu.ru/userfiles/files/articles/2013/3/03.pdf>
15. Fleurial J. P., Gailiard L., Triboulet R., Scherrer H., Scherrer S. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part I: Experimental characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988;49(10): 1237–1247. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90182-5)
16. Гуревич М. М. Фотометрия (теория, методы и приборы). Л.: Энергоатомиздат; 1983. 272 с.
17. Saberi Y., Sajjadi S. A., Mansouri H. Comparison of thermoelectric properties of Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ thin film materials synthesized by hydrothermal process and thermal evaporation. *Ceramics International*. 2021;47: 11547–11559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.285>
18. Adam A. M., Tolan M., Refaat A. A., Nafady A., Petkov P., Ataalla M. Optical properties of thin Bi_2Te_3 films synthesized by different techniques. *Superlattices and Microstructures*. 2021;155: 106909. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106909>
19. Newell D. B., Tiesinga E. The International System of Units (SI). *National Institute of Standards and Technology Special Publication 330*. 2019: 122. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.330-2019>
20. Ivanov O., Yaprntsev M., Lyubushkin R., Soklakova O. Enhancement of thermoelectric efficiency in Bi_2Te_3 via rare earth element doping. *Scripta Materialia*. 2018;146: 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.031>
21. Carterb M. J., El-Desoukyc A., Matthieu A. A., Philippe B., LeBlanca S. Pulsed laser melting of bismuth telluride thermoelectric materials. *Journal of Manufacturing Processes*. 2019;43: 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.04.021>
22. Zimmer A., Stchakovsky M., Stein N., Johann L., Eypert C., Boulanger C. Optical constants of electroplated Bi_2Te_3 films by Mueller matrix spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2008;516(10): 2922–2927. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.011>
23. Srinivasan R., McReynolds K., Gothard N. W., Spowart J. E. Texture development during deformation processing of the n-type bismuth telluride alloy $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;588(A): 376–387. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.044>
24. Markevich M. I., Tochizki I. I., Chaplanov A. M. On the kinetics of redistribution of vacancies in f.c.c. metals films under high rate heating. *Thin Solid Films*. 1989;168(3): 363–368. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90020-5)
25. Маркевич М. И., Чапланов А. М. Структурные превращения в тонких металлических пленках при импульсном лазерном воздействии. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук*. 2016;1: 28–35. Режим доступа: <https://vestift.belnauka.by/jour/article/view/151/152>
26. Хониомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир; 1972. 408 с.
27. Вавилова В. В., Иевлев В. М., Исаенко А. П., Ковнеристый Ю. К., Латышев А. Н., Леонова Л. Ю., Овчинников О. В., Палий Н. А., Расхожев В. Н., Селиванов В. Н. Гиперзвуковой механизм фотонной активации твердофазных процессов. *Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов. Материалы 5 международной конференции, 14–15 февраля 2003, Воронеж. ВГТУ*; 2003. С. 31–33.
28. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безизлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука; 1983. 280 с.
29. Белоногов Е. К., Дыбов В. А., Костюченко А. В., Кушев С. Б., Санин В. Н., Сериков Д. В., Солдатенко С. А. Модификация поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 методом импульсной фотонной обработки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 479–488. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_32322272_25557687.pdf

Информация об авторах

Белоногов Евгений Константинович, д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0216-0986>
ekbelonogov@mail.ru

Кушев Сергей Борисович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1263-1806>
kushev_sb@mail.ru

Сериков Дмитрий Владимирович, к. ф.-м. н., инженер-исследователь, Воронежское конструкторское бюро средств связи (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0464-3500>
dmitriy.tut@mail.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич, к. ф.-м. н., с. н. с., доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3927-2738>
cossack408@mail.ru

Тураева Татьяна Леонидовна, к. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6126-1605>
tlturaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2025; одобрена после рецензирования 13.02.2025; принята к публикации 17.02.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226.1

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

Исследование возможности образования пленки льда 0 на поверхности диэлектрика в микроволновом резонаторе

Г. С. Бордонский✉, В. А. Казанцев, А. К. Козлов

ФГБУН Институт природных ресурсов экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Недорезова, 16 а, Чита 672002, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследована возможность обнаружения льда 0 при осаждении водяного пара на диэлектрические пластинки из кварцевого стекла, помещенные в полость микроволнового прямоугольного резонатора, вблизи частоты 2.8 ГГц.

Экспериментальная часть: Выполнены измерения характеристик резонатора, заполненного воздухом при атмосферном давлении, в интервале температур от 5 до –140 °С. Обнаружены вариации мощности пропускания резонатора на резонансной частоте и его добротности с характерным их изменением при температуре –23 °С. Эта температура соответствует образованию льда 0 из переохлажденной воды. Предполагается, что в эксперименте обнаружены пленки льда 0 при реакции резонатора на изменение температуры в исследуемом интервале.

Выводы: Данный результат представляет интерес в связи с возможным влиянием конденсации водяного пара на функционирование разнообразных технических устройств в земных условиях при образовании льда 0.

Ключевые слова: лед 0, проводящие пленки, микроволновый диапазон, резонаторные измерения

Для цитирования: Бордонский Г. С., Казанцев В. А., Козлов А. К. Исследование возможности образования пленки льда 0 на поверхности диэлектрика в микроволновом резонаторе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 211–216. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

For citation: Bordonskiy G. S., Kazantsev V. A., Kozlov A. K. Investigation of the possibility of ice film 0 formation on the dielectric surface in a microwave resonator. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 211–216. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

✉ Бордонский Георгий Степанович, e-mail: lgc255@mail.ru

© Бордонский Г. С., Казанцев В. А., Козлов А. К., 2025



1. Введение

В статьях [1–3] сообщалось об обнаружении при компьютерном моделировании кристаллической модификации льда, названной лед 0. Этот лед является сегнетоэлектриком, содержит в элементарной ячейке 12 молекул воды и образуется при давлении 0.1 МПа при температуре ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Лед 0 считается переходной формой от глубоко переохлажденной воды к гексагональному льду Ih. В работах [3, 4] такая фаза льда была зарегистрирована при измерениях экстинкции лазерного излучения в видимом диапазоне при пропускании излучения через пластинки из разнотипных диэлектриков со слоем конденсированного из паров воды льда нанометровой толщины. Пластинки состояли из стекла, слюды, льда Ih и кристаллов хлорида натрия.

При экспериментальных исследованиях было использовано особое свойство сегнетоэлектрика образовывать сильно проводящие тонкие, порядка нанометра, слои на границе с диэлектриком [5, 6]. Эти слои создавали значительное поглощение (и отражение) внешних электромагнитных излучений от пленки льда 0, осажденной на диэлектрической подложке. Если пластинки с исследуемым льдом нагревали выше $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, эффект экстинкции резко исчезал, что служило доказательством образования на поверхности именно льда 0. Электродинамическая модель структуры была представлена в виде островковых пленок из льда, покрытых слоем с высокой проводимостью, в которых возникал резонанс поверхностных плазмонных мод [7, 8]. Эти моды в случае неправильной формы проводящих частиц нанометровых размеров создают рассеяние и поглощение в широком интервале частот, простирающихся от оптического до радиодиапазона. Верхняя частота этого интервала определяется плазменной частотой носителей заряда с резким максимумом эффекта, который находится при частоте Фрелиха. На этой частоте для проводящего слоя $\epsilon' = -2$ (ϵ' – действительная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости). Например, теория и измерения экстинкции для малых эллипсоидов из алюминия показали, что экстинкция изменяется приблизительно на 5 порядков величины при росте длины волны от ее максимума ($\sim 0.5\text{ мкм}$) до 1 мм [7]. Для сферических частиц то же изменение значительно больше и составляет 9 порядков. Таким образом, можно ожидать, что экстинкция должна проявляться при образовании неоднородной пленки льда 0 не толь-

ко в оптическом, но и в микроволновом диапазоне. Следует отметить, что в последние годы начаты исследования наноструктур из воды и льда, проявляющие необычные физико-химические свойства [9].

Цель настоящей работы заключалась в измерениях реакции микроволнового резонатора на диэлектрическую пластинку с осажденным на ней льдом для установления возможности обнаружения льда 0 при его образовании в холодной атмосфере и определения степени влияния таких слоев на характеристики резонатора на частотах микроволнового диапазона. Обнаружение этого эффекта представляет интерес для развития электромагнитных бесконтактных методов исследования характеристик граничных слоев между льдом 0 и различными средами.

2. Методика эксперимента

Схема установки для исследования представлена на рис. 1.

В эксперименте выполняли охлаждение прямоугольного резонатора с установленными в нем тонкими пластинками из кварцевого стекла. Собственная частота резонатора – около 2.8 ГГц; его линейные размеры $72 \times 34 \times 77\text{ мм}$; материал резонатора – медь (добротность нагруженного резонатора при комнатной температуре ~ 550). Толщина пластинок кварцевого стекла 0.19 мм, размеры $24 \times 24\text{ мм}$, их число составляло 13 шт. После охлаждения холодными парами азота до минимальной температуры резонатор, в некоторых случаях, прокачивали определенным объемом воздуха для введения в полость дополнительного количества водяных паров. Минимальная температура в холодильной камере составляла $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерение характеристик резонатора: его добротность (Q) и значения резонансной частоты (f_p) выполняли в режиме медленного нагревания холодильной камеры. Средняя скорость нагревания резонатора составляла $\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Нагревание осуществляли при остановке подачи холодных паров азота и стабильной температуре в лабораторном помещении. При этом процессе происходила конденсация водяных паров, находящихся в резонаторе, на поверхности кварцевых пластинок и стенках резонатора с образованием тонкого слоя льда. При отсутствии подачи воздуха в резонатор, а также относительной влажности воздуха $\sim 15\%$ при начальной температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимальная возможная рассчитанная толщина пленки льда $\sim 100\text{ нм}$. По-

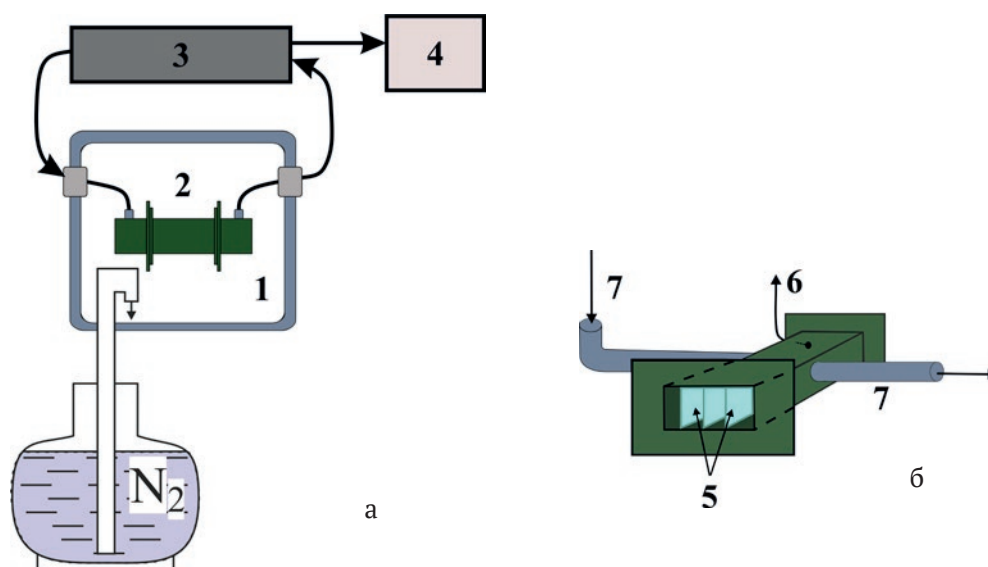


Рис. 1. Схема установки для поисков пленок льда 0 при его образовании в микроволновом резонаторе (а) и схема резонатора типа H_{101} (б): 1 – холодильная камера, 2 – резонатор, 3 – скалярный анализатор радиочастотных цепей Р4-18, 4 – система сбора данных, 5 – тонкие пластинки из кварцевого стекла, 6 – выход термодары, 7 – трубки для прокачки воздуха

сколько охлаждение пластинок осуществлялось через стенки резонатора, то именно на них конденсировалась наибольшая масса воды. Поэтому в экспериментах также использовали прокачивание некоторого объема воздуха через резонатор. Масса поступившего водяного пара и образовавшийся объем льда, а также известные значения диэлектрической проницаемости льда ϵ_h показывают, что их количество для случая гексагонального льда не может заметно изменить характеристики резонатора.

Из измерений резонансной характеристики резонатора находили f_p , ширину полосы частот его пропускания на уровне 0.5 дБ (Δf_p), мощность пропускания на резонансной частоте (P); расчетным путем определяли Q ($Q = f_p / \Delta f_p$). Одно измерение проводили за время ~ 1 с. Общее время измерений ~ 3 часа. Точность абсолютных измерений температуры воздуха в камере: ~ 1 °C, амплитуды проходящей мощности ~ 0.05 дБ, добротности ~ 3 . Рассчитывали также производную измеряемых величин по температуре (T): dP/dT и dQ/dT .

3. Результаты измерений

Результаты измерений dQ/dT и dP/dT в зависимости от температуры в процессе нагревания резонатора от -140 °C приведены на рис. 2. В данном эксперименте использовали осаждение газов из первично заполненного и изолированного от атмосферы объема полости резонатора.

Начальное значение температуры воздуха 20 °C и его относительной влажности (W) ~ 15 %. Производные были найдены для медленного процесса нагревания, которое осуществляли при отключении холодильного устройства. Это было сделано для получения плавных зависимостей от температуры и времени, так как при охлаждении были возможны некоторые неравномерности приращения температуры, ухудшающие точность измерений. Такая процедура позволяла также получить большее значение толщины осажденного слоя льда в интересующем

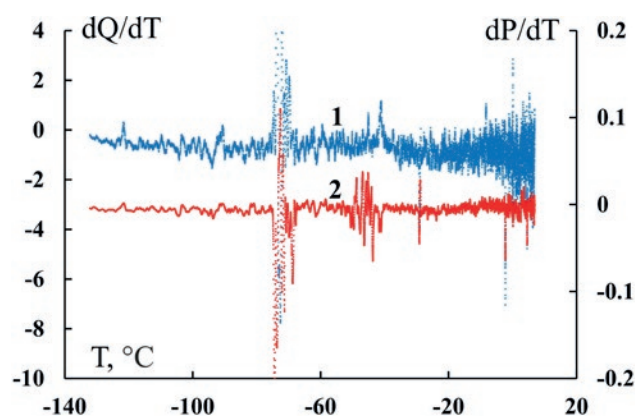


Рис. 2. Зависимость производных добротности (1) и мощности (2) пропускания резонатора на резонансной частоте от температуры. Усреднение производной по 50 точкам. Общее число измеренных точек $\sim 10^4$. (dP/dT – в относительных единицах)

диапазоне температур (ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Конденсация паров в начале эксперимента наступала примерно при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точное значение давления насыщенных паров для льда 0 неизвестно, однако этот лед не мог образоваться при температурах выше $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Общая площадь поверхности металла и 13 пластин из кварцевого стекла, использованных в эксперименте, позволяла получить максимальную возможную толщину льда при массе водяного пара $5.5 \times 10^{-4}\text{ г}$ около десятков нанометров при его равномерном распределении по поверхности пластинок.

Поскольку, как отмечалось выше, ожидали, что на кварцевых пластинках осаждались более тонкие пленки, чем на металле стенок резонатора, в экспериментах также осуществляли дополнительную подачу воздуха в полость. На рис. 3 приведены данные для этого случая. При относительной влажности воздуха 16 % (температура воздуха $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в полость ввели при помощи компрессора 3 литра воздуха за время 1.5 мин. Добавка паров воды составила 0.0083 г. Дополнительный водяной пар вводили при температуре в резонаторе около $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимальная расчетная толщина слоя льда на поверхности составляла 900 нм. Расчеты выполнили для известных значений массы паров воды, площади кварцевых пластинок и стенок резонатора. Реальное значение этого слоя на пластинках существенно ниже, так как часть паров могло конденсироваться в подводящей трубке, а также выйти из полости волновода, не успев осадиться на пластинках.

Для сравнения данных при анализе выполнено измерение параметров резонатора с пластинками при его заполнении азотом. В этом случае наблюдали равномерное изменение мощности пропускания от температуры. Аппроксимация $P(T)$ для случая отсутствия газов в резонаторе приведена на рис. 3а штриховой линией.

4. Обсуждение полученных результатов

При выполнении экспериментов предполагали, что образующийся слой льда 0 создает проводящий слой нанометровой толщины на границе с диэлектриком [3, 4]. Это приведет к достаточно выраженному эффекту изменения добротности резонатора и, следовательно, мощности пропускания даже в низкочастотном участке микроволнового диапазона. При этом эффект поглощения связывается с возрастанием фактора потерь из-за резонанса поверхностных плазмонов в островковых проводящих пленках. Для возникновения такого состояния пленок необходима толщина порядка 10 нм [7]. Поэтому для заметных изменений добротности достаточно осадить на поверхность кварцевых пластинок слоев льда 0 толщиной $\sim 10\text{--}100\text{ нм}$. Поскольку в эксперименте сложно получить лед 0, то использовали методику с начальным охлаждением всей системы (пар и подложка), при которой возможно было некоторое первоначальное осаждение пара в виде льда Ih в интервале температур от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже. Однако лед 0 может также образовываться на поверхности льда Ih, что было показано в нашем ранее выполненном эксперименте [10]. Он может также

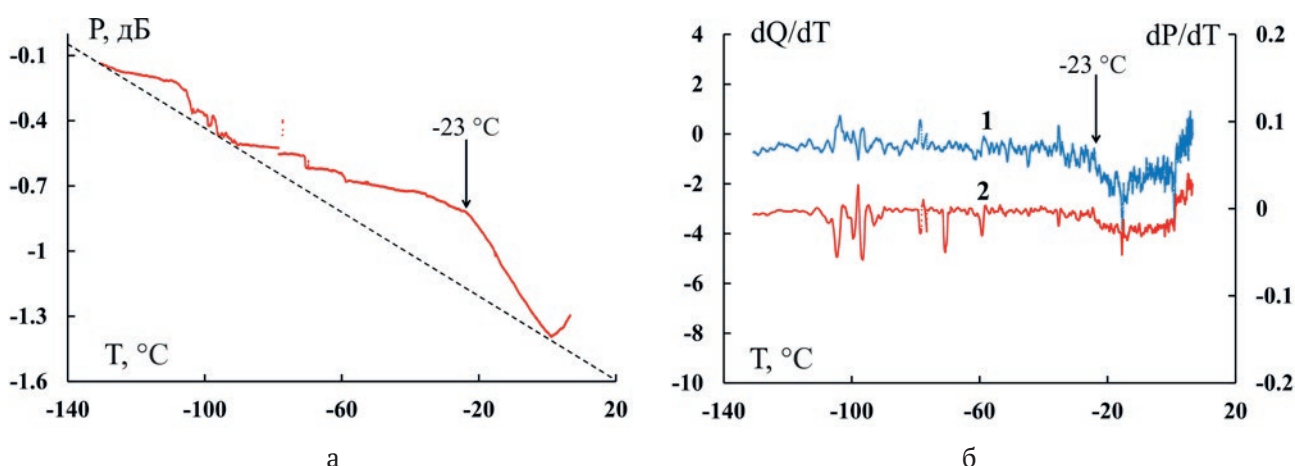


Рис. 3. а) Зависимость пропускания мощности через резонатор от температуры при его нагревании после продувки резонатора воздухом с исходной влажностью 16 % (при начальной температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Мощность в децибелах от условного уровня. Штриховая линия – то же самое для случая аппроксимации отсутствия газов в резонаторе; б) Зависимость производных добротности (1) и мощности (2) пропускания резонатора на резонансной частоте от температуры. Усреднение производной по 100 точкам. Общее число измеренных точек $\sim 10^4$. (dP/dT – в относительных единицах)

образовываться в объеме льда Ih в виде отдельных кластеров, что было показано в [11].

Рассмотрение результатов рис. 2, которые соответствуют слою льда на кварцевых стёклах ~10 нм, выявляет две особенности в районе несколько ниже $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в области $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом эксперименте четких следов, связанных со льдом 0, не отмечаются. На рис. 3, где осаждали пленки толщиной порядка ста нанометров, напротив, четко выделяется температура $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, где наблюдали экстремум возрастания P по сравнению с калибровочным значением (штриховая линия для случая отсутствия газов в резонаторе). Кроме того, наблюдали скачок мощности при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и некоторое ее возрастание в области $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отклонения графиков от среднего значения вблизи $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно связать с процессом фазового перехода твердое тело – газ для двуокиси углерода, который также находится в воздухе и появляется в смеси со льдом. Фазовый переход твердой двуокиси углерода в газ и приводит к некоторым флуктуациям значений в небольшом интервале температур. Более резко эти значения температур проявляются на графиках производных dQ/dT и dP/dT , рис. 3б. На этом рисунке видно резкое изменение наклона графиков производных при возрастании температуры выше $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует переходу сегнетоэлектрического льда 0 в гексагональный лед Ih с исчезновением проводящих пленок нанометровой толщины на границах льда 0 с другими диэлектриками.

Интересно отметить появление отклика резонатора для случая, представленного на рис. 3, при температуре $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (приблизительно от -95 до $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$). Такая особенность также наблюдалась на графиках экстинкции лазерного излучения при прохождении через пленки льда, осажженных на диэлектрике, ранее обнаруженная в [3, 4], которая, однако, не была исследована.

Выяснилось также, что в последующей работе [12] при изучении флексоэлектрических явлений – образований зарядов в областях с анизотропией механических деформаций, у льда был обнаружен фазовый переход вблизи $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Был сделан вывод, что электрическая поляризация, вызванная анизотропией деформации, может быть эффективным методом обнаружения фазовых переходов в поверхностных слоях; особенно для сегнетоэлектриков. Наши результаты подтверждают этот вывод.

Следует отметить физические особенности тонких слоев при конденсации газов, которые

были использованы в методике выполненных измерений. Наиболее важная – выявление высокопроводящих слоев толщиной в несколько нанометров. Согласно работам [5, 6] такие слои возникают на контактах диэлектрика и сегнетоэлектрика. Следовательно, с использованием предложенной методики можно обнаруживать, как сверхтонкие (нанометровые), так и более толстые (микронные) слои сегнетоэлектрических материалов. По температурным зависимостям реакции резонатора определяется сегнетоэлектрический фазовый переход.

Фазовый переход вблизи $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть связан с образованием льда XI. Этот лед образуется при температуре ниже $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако его зародыши остаются при нагревании образцов до температуры $\sim -120\text{ }^{\circ}\text{C}$, как было представлено в работе [13]. Поскольку концентрация льда XI невелика при высоких температурах, он ранее не был зарегистрирован стандартными методами измерений структуры вещества. Другая важная особенность, проявившаяся в используемом нами методе, – возрастание добротности резонатора, т. е. уменьшение его потерь, при образовании сегнетоэлектрических льдов. Это можно объяснить плазмонными эффектами при росте нанометровых островковых пленок и возникновением высокопроводящих контактных пленок. Такие явления, связанные с возрастанием электромагнитных полей, изучаются в плазмонике и связываются с резонансами плазмонных мод [7, 14]. Примером является гигантское комбинационное рассеяние, когда усиление рассеянных полей группами молекул вблизи специально изготовленных структур может возрастать в 10^{10} раз [8]. Детали этого явления требуют специального исследования. Например, в [15] исследовали влияние перколяционного перехода на сверхтонкие островковые металлические пленки и обнаружили существенные изменения резонанса поверхностных плазмон-поляритонов, а, следовательно, и их электрофизических свойств.

5. Выводы

Показано, что возникновение проводящего слоя нанометровой толщины на поверхности диэлектрика есть следствие образования на ней пленки сегнетоэлектрического льда 0. Подтверждено возникновение резонанса плазмонных мод в микроволновом диапазоне в пленках льда, осажженных в резонаторе, по изменению его параметров.

В выполненном эксперименте с микроволновым резонатором вблизи резонансной частоты

2.8 ГГц, в интервале температур 5...–140 °С, заполненным кварцевыми пластинками, наблюдали изменение пропускаемой мощности на резонансной частоте и его добротности. В измерениях были обнаружены характерные изменения данных параметров при температуре –23 °С, что соответствует значению, при котором образуется сегнетоэлектрический лед 0.

Использованная микроволновая методика регистрации образования сегнетоэлектрических пленок при конденсации газов применима для исследования характеристик сверхтонких слоев при изменении их электропроводности.

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. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water. *Nature Materials*. 2014;13(7): 733–793. <https://doi.org/10.1038/nmat3977>
2. Quigley D., Alfè D., Slater B. Communication: on the stability of ice 0, ice i, and Ih. *The Journal of Chemical Physics*. 2014;141(16): 161102. <https://doi.org/10.1063/1.4900772>
3. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Признаки возникновения льда «0» в увлажненных нанопористых средах при электромагнитных измерениях. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;105(7–8): 483–488. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17080045>
4. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Орлов А. О. Пропускание электромагнитного излучения видимого диапазона тонким слоем льда 0, конденсированного на диэлектрическую подложку. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2020;111(5–6): 311–315. <https://doi.org/10.31857/S0370274X20050070>
5. Korobeynikov S. M., Drozhzhin A. P., Furin G. G., Charalambakos V. P., Agoris D. P. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force. *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids*; 2002. 02CH37319. <https://doi.org/10.1109/icdl.2002.1022745>
6. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V., Soloveitchik Y. G., Royak M. E., Agoris D. P., Pyrgioti E. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38(6): 915–921. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/6/021>
7. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. М.: Мир; 1986. 664 с.
8. Майер С. А. *Плазмоника: теория и приложения*. М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; 2011. 296 с.

9. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры –45 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 478–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2359>

10. Bordonskiy G. S., Gurulev A. A., Orlov A. O. Electromagnetic features of structures made of Ih ice covered with ice 0. *Proc. SPIE 12780, 29th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics*, 17 October 2023, 127800D. <https://doi.org/10.1117/12.2688621>

11. Leoni F., Shi R., Tanaka H., Russo J. Crystalline clusters in mW water: stability, growth, and grain boundaries. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;151(4): 044505. <https://doi.org/10.1063/1.5100812>

12. Wen X., Ma Q., Shen S., Catalan G. Flexoelectricity and surface phase transition in natural ice. *arXiv*. 2022;2212.00323v1: 1/14. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.00323>

13. Arakawa M., Kagi H., Fernandez-Baca J. A., Chakoumakos B. C., Fukazawa H. The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive. *Geophysical Research Letters*. 2011;38(16): L16101. <https://doi.org/10.1029/2011gl048217>

14. Гайдук А. Е. *Мультирезонансные поляризационные системы на основе метаповерхностей*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Новосибирск: 2021. 19 с. Режим доступа: https://www.isp.nsc.ru/autoreferat/gayduk_autoreferat.pdf

15. Томилина О. А., Бержанский В. Н., Томилин С. В. Влияние перколяционного перехода на электропроводящие и оптические свойства сверхтонких металлических пленок. *Физика твердого тела*. 2020;62(4): 614–620. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.04.49129.610>

Информация об авторах

Бордонский Георгий Степанович, д. ф-м. н., профессор, гл. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>
lgc255@mail.ru

Казанцев Вячеслав Андреевич, аспирант, м. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7539-1796>
lgc255@mail.ru

Козлов Алексей Константинович, аспирант, м. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8413-6049>
lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024; одобрена после рецензирования 24.05.2024; принята к публикации 17.06.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72.05

Научная специальность ВАК – 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12863>

Самоорганизация катионных полимеров в смешанных монослоях с липидами на межфазной границе раздела «жидкость–воздух»

Д. М. Каморин^{1,2}, А. С. Симагин^{1,2}, О. А. Казанцев¹, А. И. Сливкин³, О. Г. Замышляева^{1,2},
А. А. Емашева², Н. Б. Мельникова^{1,2✉}

¹ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева»,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород 603155, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского»,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород 603022, Российская Федерация

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Самоорганизация катионных полимеров на межфазной границе раздела «жидкость–воздух» является важнейшим процессом создания новых систем таргетной доставки лекарств, в том числе липид-полимерных гибридных наночастиц. В работе исследовали самоорганизацию катионных pH-чувствительных полимеров на границе раздела «жидкость–воздух» в смешанных Ленгмюровских монослоях с липидами – холестерином и Липидом S100.

Экспериментальная часть: В работе использованы синтетические подходы синтеза ионенового полимера и физико-химические методы идентификации (ЯМР, ИК, ВЭЖХ, гель-проникающая хроматография). Физико-химические свойства и состояния монослоев полимеров и их смесей с липидами (сжимаемость, площадь, занимаемая одной молекулой) на межфазной границе раздела «жидкость–воздух» изучали с использования техники Ленгмюра–Блоджетт, полученные липоплексы изучали методом динамического рассеяния света (усредненный весовой диаметр и дзета-потенциал).

Выводы: Высокая стабильность липид-полимерных наночастиц достигалась при условии состава смешанных монослоев, модуль сжимаемости (Cs^{-1}) которых был не менее 50 мН/м, при этом размер частиц лежал в интервале от 32 до 73 нм, дзета-потенциал для неквадратизированных катионных полимеров имел большой отрицательный заряд (от –15 до –45 мВ), тогда как для ионеновых полимеров – большой положительный заряд (от +8 до +49 мВ).

Ключевые слова: самоорганизация на межфазных границах, полимер-липидные наночастицы, ленгмюровские монослои, ионеновые полимеры

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10220.

Для цитирования: Каморин Д. М., Симагин А. С., Казанцев О. А., Сливкин А. И., Замышляева О. Г., Емашева А. А., Мельникова Н. Б. Самоорганизация катионных полимеров в смешанных монослоях с липидами на межфазной границе раздела «жидкость–воздух». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 217–225. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12863>

For citation: Kamorin D. M., Simagin A. S., Kazantsev O. A., Slivkin A. I., Zamyshlyayeva O. G., Emasheva A. A., Melnikova N. B. Self-assembly of cationic polymers in mixed monolayers with lipids at the liquid-air interface. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 217–225. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12863>

✉ Мельникова Нина Борисовна, e-mail: melnikovanb@gmail.com

© Каморин Д. М., Симагин А. С., Казанцев О. А., Сливкин А. И., Замышляева О. Г., Емашева А. А., Мельникова Н. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Процессы самоорганизации на межфазной границе раздела «жидкость-воздух» являются определяющими при создании новых систем таргетной доставки лекарственных веществ. Липид-полимерные гибридные наночастицы (липopleксы), сочетающие в себе преимущества липосом и полимеросом и нивелирующие их недостатки, представляют собой наибольший интерес для доставки различных лекарственных веществ, в том числе нуклеиновых кислот [1, 2].

Важным условием выбора полимера для платформы является не только их низкая токсичность, амфифильность, способность к образованию мицелл, Ленгмюровских монослоев и тонких плёнок на различных межфазных границах, но и катионный заряд. Катионные полимеры, в особенности содержащие ионеновое звено с высоким положительным зарядом и в комбинации с липидами, являются наиболее привлекательными для получения липидно-полимерных наносистем на границе раздела «жидкость-воздух» для повышения эффективности доставки лекарственных веществ в ядро клетки.

Некоторые исследования показали, что катионные pH-чувствительные метилметакрилатные сополимеры Eudragit в сочетании с липидами, такими как холестерин, лецитин или их производные, эффективны в доставке нуклеиновых кислот к целевым клеткам с минимальной цитотоксичностью с использованием полимерных и неорганических наночастиц [3, 4, 5]. Контролируемое введение ионе-

новых цепей в метакриловые амиды или эфиры в ионеновые цепи заданной длины, например, метокси[олиго(пропиленгликоль)]метакрилат-со-метокси[олиго(этиленгликоль)]метакрилат-со-N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид) и их аналогов, кватернизованных метилиодидом, представляет особый интерес не только в связи с их сильными бактерицидными, антиоксидантными и фунгицидными свойствами, но и возможностью самоорганизации на межфазной границе. Было показано, что все полимеры образуют устойчивые смешанные монослои с липидами (холестерин, дигексадецилфосфат) на различных межфазных поверхностях, как в воде, так и на церийсодержащей субфазе.

Ионеновые полимеры с аммониевыми группами представляют собой уникальный класс катионных полимеров, поскольку плотность их ионных участков очень высока, а плотности заряда скелетных цепей контролируемы [6-9]. Кроме того, синтез ионеновых полимеров, как правило, относительно прост.

В нашей работе мы исследовали самоорганизацию трёх катионных pH-чувствительных полимеров (рис. 1) – 1) диметиламиноэтилметакрилат-бутилметакрилат-метилметакрилата (ММА-БМА-ДМАЭМ), подобный Eudragit 100; 2) ионенового макромономера (PK-Im); 3) ионенового тройного сополимера (PK-Ip) в комбинациях со смесью липидов на границе раздела «вода-воздух». Изучены: 1) поверхностное поведение полимеров в смешанных монослоях с липидами на примере холестерина и липои-

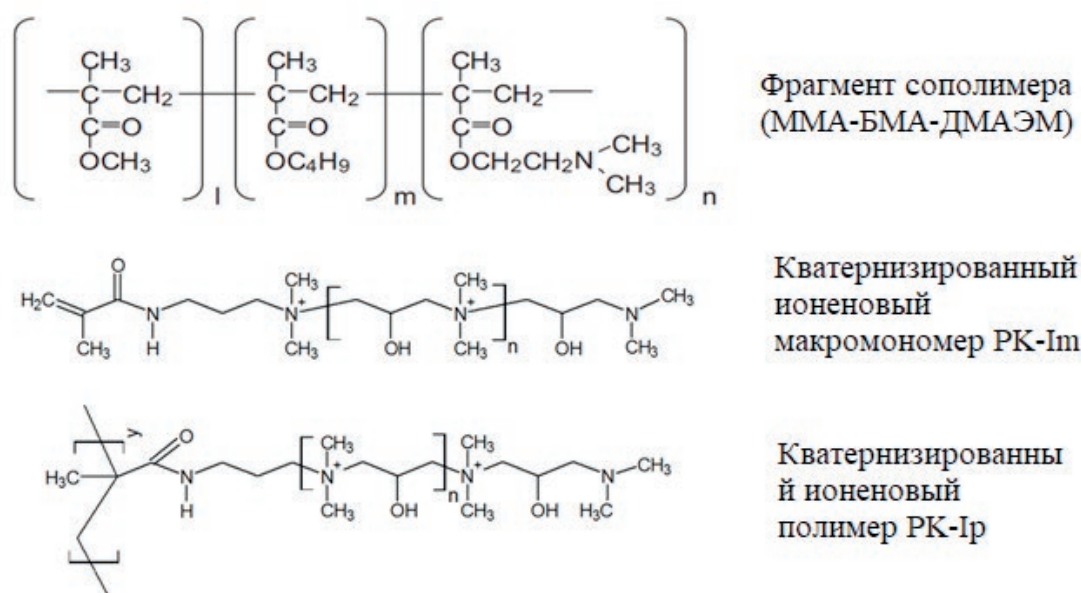


Рис. 1. Общие формулы катионных pH-чувствительных полимеров

да S100; 2) коллоидно-химические свойства гибридных полимер-липидных наночастиц, полученных методом осаждения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и методы

Диметиламинопропилметакриламид (ДМАПМА) и 1,3-бисдиметиламинопропан-2-ол (БДАП) были приобретены в Sigma-Aldrich. Эпихлоргидрин (ЭХГ) и инициатор 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) были приобретены в Acros Organics.

Растворители: ацетон, гексан, хлороформ, метанол, ДМСО были приобретены в Acros Organics. Деионизированную воду получали с помощью деионизатора Chromatek, Россия, Дзержинск, электропроводность была менее 0.1 мкОм/см. Статистический сополимер (ММА-БМА-ДМАЭМ) с ММ = 89000 был получен радикальной полимеризацией в толуоле до глубоких степеней превращения, при температуре 60 °С, с инициатором АИБН, соотношение мономеров 1:1:2.

2.2. Синтез макромономера ионена PK-Im

Макромономер ионен был синтезирован поликонденсацией эпихлоргидрина (ЭХГ) и 1,3-бисдиметиламинопропан-2-ола (БДАП) в присутствии диметиламинопропилметакриламида (ДМАПМА) в воде при перемешивании при 25 °С в реакторе с обратным холодильником. Эпихлоргидрин добавляли к смеси аминов в воде при перемешивании и охлаждении в течение 30 мин, затем реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре. Соотношение ЭХГ:БДАП:ДМАПМА составляло 3.5:3:1 при общем содержании реагентов 40% по массе. Через 6 часов синтеза конверсия исходного мономера составила 60 %, а через 24 часа достигла 74 %. Макромономер осаждали ацетоном.

ИК-спектр (Shimadzu, Япония): в области валентных колебаний О-Н 3500–3400 см⁻¹ (широкая и интенсивная полоса), в области валентных колебаний карбонильной группы 1730–1668 см⁻¹, в области валентных колебаний связи С-Н углеводородного скелета 3000–2800 см⁻¹. Сигналы (δ, м.д.) в спектре ¹H ЯМР (Agilent DD2 NMR 400WB, США; стандарт тетраметилсилан, растворитель ДМСО-D6) ионного макромономера: для -CH₃ в разных положениях, обозначенных буквами – 1.7 (м), 2.49 (к), 3.25–3.26 (д, е); для винильной группы =CH₂ (а) – 5.25–5.32 и 5.52–5.75; для

-CH₂- 3.18–3.25 (г, h) и 3.48–3.52 (с, d); для >CH- 4.16–4.20. Молекулярная масса макромономера (¹H ЯМР) составила 642 г/моль, что соответствует 4 атомам четвертичного аммония в мономере.

2.3. Синтез ионенового полимера PK-Im

Полимеризацию ионенового макромономера PK-Im проводили в реакторе с мешалкой в токе азота в ДМСО при концентрации мономера 20 % по массе, температуре 70 °С, концентрации инициатора (АИБН) 1 % по массе. Конверсия 89.9 %. Осаждали в ацетонитриле. Гомополимер имел M_w = 13900, M_n = 6300, полидисперсность = 2.2 (ВЭЖХ хроматограф Chromos ZhK-301, Россия; колонка Agilent PL aquagel-OH, водный элюент с 0.1M Na₂SO₄, стандарты полиэтиленгликоля).

2.4. Исследование монослоев в водной субфазе

Изучение самосборки полимеров в монослои с использованием изотерм поверхностного давления $\pi = f(A)$ с пластиной Вильгельми проводили с помощью прибора «KSVmini» (Финляндия). В качестве водной субфазы использовали деионизированную воду. Полимер с концентрацией 1 мг/мл (10 мкл) и растворы липидов (лецитина или холестерина) в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл (5–20 мкл) добавляли по каплям в водную субфазу с помощью хроматографического шприца. Каждую новую порцию добавляли после полного растекания предыдущей. Введение порций «по капле» приводит к образованию устойчивых Ленгмюровских монослоев. Время испарения растворителя составляло 30 минут, скорость сжатия монослоя — 10 мм/мин. Электропроводность деионизированной воды (деионизатор «Chromatek», Россия) составила менее 0.1 мкОм/см. Для приготовления смешанных полимерно-липидных монослоев сначала на поверхность водной субфазы наносили липид, а после 30-минутного испарения растворителя наносили по каплям раствор полимера.

2.5. Исследования липоплексов

Дзета-потенциал определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на NanobrookOmni (Brookhaven Instruments Corporation, США). Для анализа 1 мг образца диспергировали в 25 мл деионизированной воды (или буферного раствора с pH = 7.4), проводили обработку ультразвуком в течение 5 мин и фильтровали через полиэфирсульфоновый фильтр с размером

пор 0.8 мкм. Усредненный гидродинамический весовой диаметр определяли в режиме полимодального анализа корреляционной функции ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, угол 90° в диапазоне от 0.1 до 5000 нм в 1 см полистирольных кюветах).

2.6. Методики приготовления наночастиц с ионеновым гомополимером

Навески Липоида S100 и холестерина помещали в круглодонную колбу и растворяли в 10 мл хлороформа. Удаляли растворитель на ротационном испарителе в течение 1 часа. Затем оставляли на воздухе 10 минут для удаления остатков растворителя. Навеску ионенового полимера растворяли в 10 мл воды. Полученным раствором гидратировали липидную пленку. Полученную суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне 30 мин.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Смешанные Ленгмюровские монослои холестерина и Липоида S100

На рис. 2 представлены изотермы сжатия смешанных монослоев липидов на чистой воде при различных молярных соотношениях. Молекулярная площадь A_0 (площадь, занимаемая одной молекулой липида в монослое) для Липида S100 была равна 1.4 нм^2 , что существенно отличается от значений яичного лецитина (1-олеил-2-пальмитоил-фосфотидилхолина) – $0.56 \pm 0.2 \text{ нм}^2$ [10]. Молекулярная площадь холестерина составила 0.38 нм^2 , что практически совпадает с литературными данными [11].

Для оценки эластичности образующейся липидной пленки, как потенциальной оболочки для липоплексов, и ее механических свойств рассчитывали модуль сжимаемости (C_s^{-1}) по формуле:

$$C_s^{-1} = -A_0(d\pi/dA)_{p,T}, \quad (1)$$

где A_0 – площадь, занимаемая одной молекулой в монослое при поверхностном давлении π , а $d\pi/dA$ – градиент или скорость изменения поверхностного давления при растяжении поверхностной пленки.

Модуль сжимаемости холестерина на субфазе чистой воды с pH 5.0–6.0 равен около 700 мН/м [11], однако анализ полученных данных показал, что монослои холестерина могут быть нестабильными на межфазной границе «вода-воздух» и могут иметь два фазовых состояния при сжатии: первое около $\pi = 10 \text{ мН/м}$ и второе около $\pi = 30 \text{ мН/м}$ на водной субфазе в анализируе-

мых условиях (скорость сжатия, pH, температура эксперимента). Условия сжатия монослоев подбирались таким образом, чтобы в дальнейшем было возможно получить смешанные пленки полимеров с липидами. Данные рис. 2 демонстрируют улучшение эластичности смешанных монослоев липидов при повышении доли лецитина: максимальный модуль сжимаемости (эластичность) увеличивается в следующем ряду соотношений лецитина к холестерину: $1:1 < 3:1 < 5:1 < 7:1$.

Таким образом, на основании изучения эластичности (по модулю сжимаемости) монослоев липидов следует, что базовой липидной подложкой может выступать смесь неионизирующего липида холестерина с ионизирующими фосфатидилхолин-содержащими липидами (условное название – «лецитин»), при этом основным требованием для устойчивого фазового состояния монослоев будет являться соотношение лецитин:холестерин 5:1 или 7:1.

3.2. Исследование самоорганизации катионоактивных полимеров в гомогенных и смешанных Ленгмюровских монослоях с липидами

Для гибридных полимер-липидных наночастиц первым и необходимым условием является образование стабильных смешанных монослоев «полимер-липид» на границе раздела «вода-воздух».

Состояние поверхностной пленки сополимера (ММА-БМА-ДМАЭМ) зависит от условий ее формирования (объем наносимого раствора полимера, скорость сжатия). Молекулярная площадь изменялась от 260 до 180 нм^2 при увеличении концентрации сополимера, а модуль сжимаемости оставался практически неизменным – около 45 мН/м, что характеризует жидко-конденсированные пленки, эластичность которых близка к эластичности лецитинов. На рис. 3 приведена типичная изотерма сжатия и модуль сжимаемости монослоя ММА-БМА-ДМАЭМ на воде при максимальной концентрации сополимера.

В отличие от этого, ионеновые катионные полимеры РК-Im и РК-Ip не образуют стабильных монослоев на поверхности воды. Однако все изучаемые полимеры образуют стабильные смешанные монослои Ленгмюра с холестерином и Липоидом S100. На рис. 4 приведены изотермы сжатия и гистерезис кривых смешанных монослоев ионеновых полимеров с липоидом S100 (а, в) и холестерином (б, г).

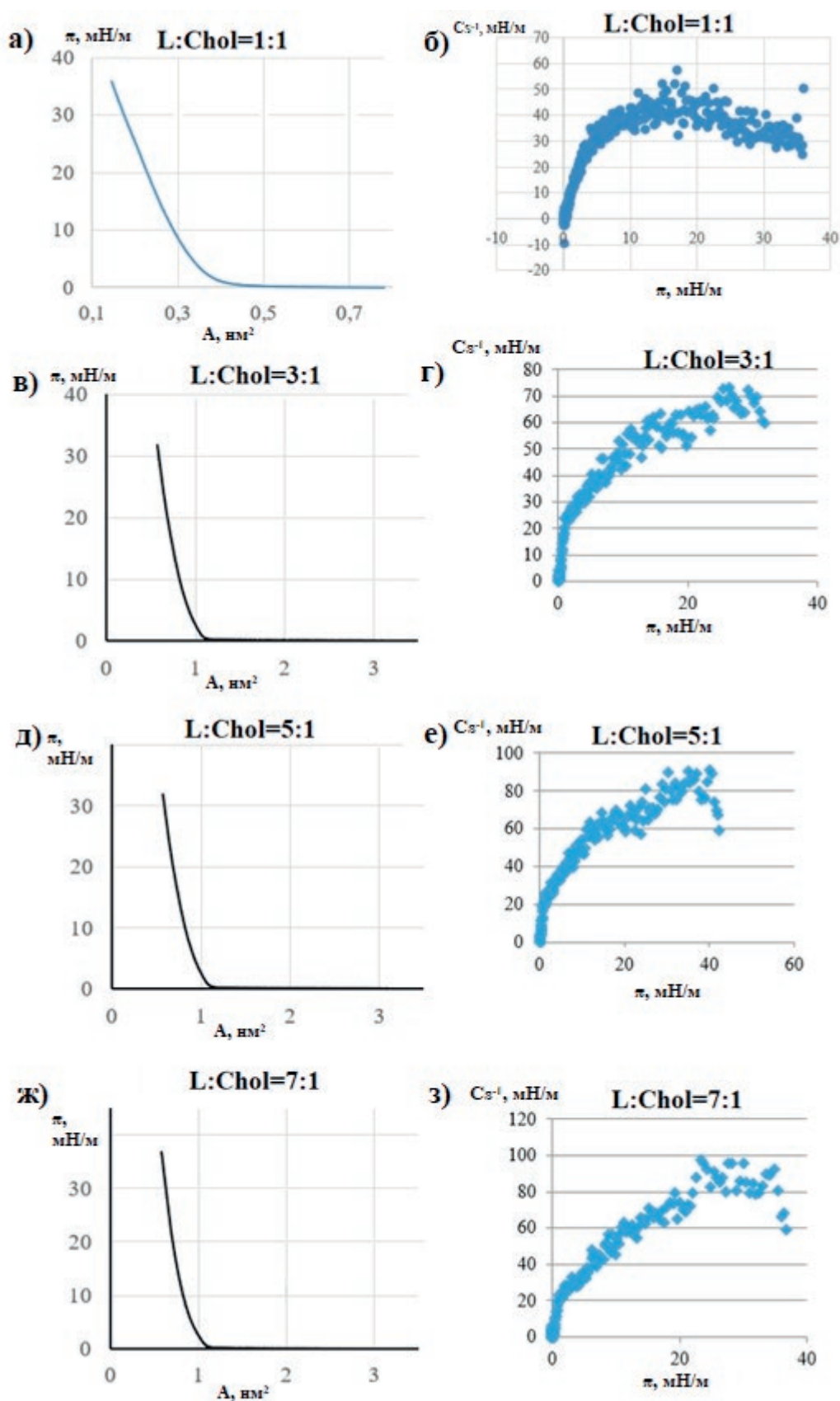


Рис. 2. Изотермы сжатия и модули сжатия смешанный липидных монослоев с соотношением Липоида S100 (L) и холестерина (Chol) (1:1 – а,б; 3:1 – в,г; 5:1 – д,е; 7:1 – ж,з)

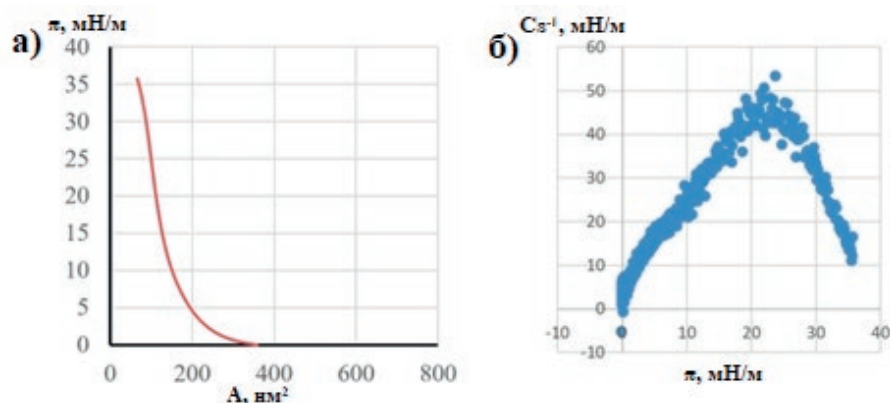


Рис. 3. Изотерма сжатия и модуль сжатия монослоев сополимера ММА-БМА-ДМАЭМ

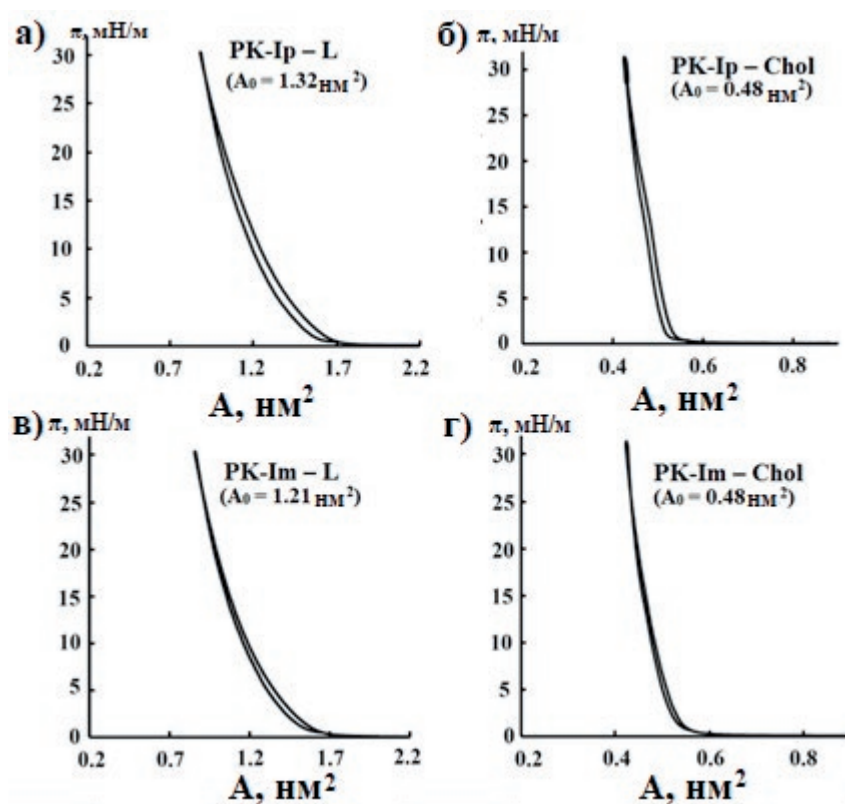


Рис. 4. Кривые гистерезиса смешанных монослоев ионенового полимера РК-Ир с лецитином (а), ионенового полимера РК-Ир с холестерином (б), ионенового макромономера РК-Им с лецитином (в), ионенового макромономера РК-Им с холестерином (г)

Степень гистерезиса оценивали по формуле $\Delta A_0 = A_0 - A_0'$, где A_0' – предельная площадь, занимаемая молекулой полимера при растяжении. Минимальный гистерезис кривых сжатия-растяжения смешанных монослоев: РК-Ир – лецитин ($\Delta A_0 = 0.07 \text{ nm}^2$); РК-Им – лецитин ($\Delta A_0 = 0.01 \text{ nm}^2$); РК-Ир – холестерин ($\Delta A_0 = 0.01 \text{ nm}^2$); РК-Им – холестерин ($\Delta A_0 = 0.01 \text{ nm}^2$). Эти данные свидетельствуют о подлинности всех монослоев, их стабильности и одинаковой структуре полимерных и мономерных монослоев.

В табл. 1 систематизированы данные по характеристике смешанных Ленгмюровских монослоев «сополимер (ММА-БМА-ДМАЭМ)–липид». Из данных таблицы следует, что для формирования истинных смешанных слоёв сополимера с липидами соотношение лецитин:холестерин не должно превышать 3:1, а дальнейшее увеличение соотношения лецитина не приводит к стабильности монослоев.

Таблица 1. Свойства смешанных монослоев сополимера с лецитином и со смесью липидов (рассчитанные по липидам)

Монослой	L:Chol	V _{полимера} , мкл	A ₀ , нм ²	Сжимаемость	
				C _s ⁻¹ , мН/м	π, мН/м
L	1:0	–	1.40 (L)	56	28
L–P	1:0	5	1.90 (L)	61	23
L–P	1:0	10	2.30 (L)	60 32	19 39
Chol	0:1	–	0.48 (Chol)	228	31
Chol–P	0:1	5	0.84 (Chol)	71 46	22 41
Chol–P	0:1	10	1.04 (Chol)	55 40	20 42
Chol–L	1:1	–	0.34 (Chol)	45	16
Chol–L–P	1:1	5	0.57 (Chol)	50	21
Chol–L–P	1:1	10	0.65 (Chol)	51 24	15 39
L–Chol	3:1	–	0.95 (L)	70	30
L–Chol–P	3:1	5	1.68 (L)	55	25
L–Chol–P	3:1	10	2.43 (L)	58	18
L–Chol	5:1	–	0.95 (L)	67 87	17 36
L–Chol–P	5:1	5	1.54 (L)	65	26
L–Chol–P	5:1	10	2.54 (L)	60 22	17 37
L–Chol	7:1	–	0.85 (L)	90	30
L–Chol–P	7:1	5	1.90 (L)	57 28	23 43
L–Chol–P	7:1	10	2.50 (L)	58 22	17 37

*L – Липоид S100, Chol – холестерин, P – сополимер (ММА-БМА-ДМАЭМ)

3.3. Коллоидно-химические свойства изучаемых липоплексов

Одной из проблем формирования гибридных полимер-липидных наночастиц (или липоплексов) является их способность к агрегации, приводящая к нестабильности. Соответственно, определение размера наночастиц, в том числе и гидродинамического радиуса, является одним из методов контроля стабильности наночастиц. В свою очередь, размер частиц липоплексов (от 100 до 200 нм) обуславливает их различный поверхностный заряд. До стадии формирования стелс-липоплексов («невидимок») рутинным методом анализа также является оценка дзета-потенциала. Включение гидрофильных полиме-

ров (обычно, модифицированных полиэтиленгликолей) в водную фазу при приготовлении для придания стелс-свойств на второй стадии формирования липоплексов существенно изменяет поверхностный заряд. Как правило, без модифицированных ПЭГов гибридные полимер-липидные наночастицы имеют высокий положительный или отрицательный заряд, обуславливающий их стабильность. После ПЭГилирования частицы склонны приобретать незначительный заряд. В связи с этим при разработке технологий получения липоплексов контролируют заряд частиц до и после ПЭГилирования.

В табл. 2 представлены значения дзета-потенциала наночастиц поли(ММА-БМА-ДМАЭМ)-

Таблица 2. Коллоидные свойства полученных наночастиц поли(ММА-БМА-ДМАЭМ)-липид

N	L, мг	Chol, мг	P *, мг	Дзета-потенциал, мВ	Размер, нм
1	200	50	200	-36.95±1.02	51
2	16	4	200	-27.68±4.06	73
3	10	10	200	-44.93±2.41	38
4	200	50	200	-34.95±1.54	49
5	10	10	200	-39.02±1.43	41
6	26.5	13.5	200	-49.68±3.96	32
7	132.8	67.2	40	-39.81±2.42	41
8	186	94	40	-53.69±1.79	31
9**	132.8	67.2	40	-15.23±1.23	73

Примечание: * P = поли(ММА-БМА-ДМАЭМ) сополимер (M_w 89000); L – Lipoid S100, ** Среда формирования наночастиц – фосфатный буферный раствор pH 7.4

липид в воде. Отрицательные значения дзета-потенциала характеризуют стабильность системы, состоящей из основных компонентов будущего наноконтейнера и малый размер наночастиц.

Величина дзета-потенциала уменьшалась при диспергировании липид-полимерной пленки в фосфатном буферном растворе (pH 7.4). Поскольку полученный нами полимер является pH-чувствительным, и растворяется при pH 5, то ожидается, что он растворится при эндосомальном кислом pH, а формировать ядро наноконтейнера желательно при pH 8 или более высоком значении.

Знак заряда гибридных липид-полимерных частиц также влияет на их устойчивость и распределение в организме. Например, липосомы, содержащие диолеилокситриметиламмония пропан, несущие положительный заряд, обеспечивают более высокий уровень накопления противоопухолевых препаратов в брюшной полости испытываемых животных. Этот эффект достигается за счёт замедленного высвобождения действующего вещества и устойчивости данных наночастиц к макрофагам. Нами показано, что наночастицы на основе ионенового полимера позволяют получить наночастицы с высоким положительным зарядом (табл. 3), что является хорошим показателем для прогнозирования стабильности этих частиц.

4. Заключение

В настоящей работе мы показали, что ряд полимеров, например, сополимер (ММА-БМА-ДМАЭМ) и ионеновые полимеры (PK-Im и PK-Ip) в комбинации с липидами (лецитин и холестерин) образуют истинные смешанные слои, наиболее устойчивые при различных поверхностных давлениях, что характеризует стабильность поверхностной пленки, при молярном соотношении лецитин:холестерин, равном 3:1. В качестве контролирующих параметров стабильности, кроме молекулярной площади и давления коллапса, является модуль сжимаемости (C_s^{-1}), величина которого должна быть не менее 50 мН/м. Наночастицы состава ММА-БМА-ДМАЭМ-липид имеют большой отрицательный заряд (от -15 до -45 мВ) и небольшие размеры от 32 до 73 нм. Альтернативным составом стабильных липид-полимерных наночастиц является комбинация липидов с положительно заряженными ионеновыми полимерами, образующие наночастицы с большим дзета-потенциалом (от +8 до +49 мВ).

Таким образом, нами предложен метод прогнозирования совместимости и смешиваемости основных компонентов гибридных липид-полимерных наночастиц на примере сополимера ММА-БМА-ДМАЭМ, ионенового полимера (PK-

Таблица 3. Свойства наночастиц с ионеновым полимером PK-Ip*

N	Липоид, мг	Chol, мг	Ионеновый полимер, мг	L:Chol	Липиды: ионеновый полимер	Дзета-потенциал, мВ
1	8	32	40	1:4	1:1	+48.89±0.91
2	3	32	10	1:4	4:1	+26.25±2.92
3	20	20	10	1:1	4:1	+24.55±1.16
4	10	10	200	1:1	1:10	+8.02±1.55

Примечание: * Липиды растворяются в 10 мл хлороформа, ионеновый полимер в 10 мл воды

Ip), лецитина Lipoid S100 и холестерина с использованием Ленгмюровских монослоев и методики получения липид-полимерных наночастиц.

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. Zhou W., Jiang L., Liao S., ... Zhang Y. Vaccines' new era-RNA vaccine. *Viruses*. 2023;15(8): 1760. <https://doi.org/10.3390/v15081760>
2. Wang Y., Zhang R., Tang L., Yang L. Nonviral delivery systems of mRNA vaccines for cancer gene therapy. *Pharmaceutics*. 2022;14(3): 512. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14030512>
3. Santhanes D., Zhang H., Wilkins A., John Aitken R., Gannon A.L., Liang M. Engineering pH-sensitive dissolution of lipid-polymer nanoparticles by Eudragit integration impacts plasmid DNA (pDNA) transfection. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2024;199: 114299. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2024.114299>
4. Gargouri M., Sapin A., Bouli S., Becuwe P., Merlin J. L., Maincent P. Optimization of a new non-viral vector for transfection: Eudragit nanoparticles for the delivery of a DNA plasmid. *Technology in Cancer Research and Treatment*. 2009;8(6): 433–44. <https://doi.org/10.1177/153303460900800605>
5. Doerdelmann G., Kozlova D., Epple M. A pH-sensitive poly(methyl methacrylate) copolymer for efficient drug and gene delivery across the cell membrane. *Journal of Materials Chemistry B*. 2014;2(41): 7123–7131. <https://doi.org/10.1039/C4TB01052C>
6. Tsutsui T. *Developments in ionic polymers. Chapter 4*. A. D. Wilson, H. J. Prosser (eds.). Netherlands: Springer Dordrecht; 1986. p. 163–189. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4187-8>
7. Bara J. E., O'Hara K. E. Recent advances in the design of ionenes: toward convergence with high-performance polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2019;220(13): 1900078. <https://doi.org/10.1002/macp.201900078>
8. Banerjee P., Anas M., Jana S., Mandal T. K. Recent developments in stimuli-responsive poly (ionic liquid) s. *Journal of Polymer Research*. 2020;27: 1–23. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02091-8>
9. Arriaza-Echanes C., Velázquez-Tundidor M. V., Angel-López A., ... Coll D. Ionenes as potential phase change materials with self-healing behavior. *Polymers*. 2023;15(22): 4460. <https://doi.org/10.3390/polym15224460>
10. Геннис Р. *Биомембраны: молекулярная структура и функции*. М.: Мир. 1997.
11. Conde M. M., Conde O., Minones J. M. Interactions between polymers and lipid monolayers at the air/water interface: surface behavior of poly(methyl methacrylate)-cholesterol mixed films. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019;114: 10774–10781. <https://doi.org/10.1021/jp103422g>

Информация об авторах

Каморин Денис Михайлович, к. х. н., доцент кафедры химических и пищевых технологий, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-8712-5062>
d.kamorin@mail.ru

Симагин Александр Сергеевич, к. х. н., преподаватель кафедры химических и пищевых технологий, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-6985-2098>
alexandr17-2@mail.ru

Казанцев Олег Анатольевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химических и пищевых технологий, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-1536-3966>
kazantsev@dpingtu.ru

Сливкин Алексей Иванович, д. ф. н., профессор, заведующий кафедрой фармацевтических технологий, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-6934-0837>
slivkin@pharm.vsu.ru

Замышляева Ольга Георгиевна, д. х. н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4331-3125>
zam.olga@mail.ru

Емашева Анастасия Анатольевна, аспирант, м. н. с. центра молекулярной биологии и биомедицины, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0009-0008-6097-4831>
anastasia.emascheva@yandex.ru

Мельникова Нина Борисовна, д. х. н., профессор кафедры аналитической и медицинской химии, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-1335-1048>
melnikovanb@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2025; одобрена после рецензирования 15.04.2025; принята к публикации 17.04.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

The potential corrosion inhibition properties of acetyl benzoic acid derivatives with substituted alkali metals (Na, K, Li): DFT approach

R. O. Kareem^{1✉}, O. A. Hamad²

¹Physics Department, College of Science, University of Halabja, Halabja 46018, Iraq

²University of Raparin, College of Science, Department of Chemistry, Sulamani 46012, Iraq

Abstract

Purpose: Inhibitors of corrosion shield metals from corroding. Such chemicals may be added to a corrosive environment to either halt or slow down metal corrosion. The molecular structure of 3-acetyl benzoic acid (3ABA) $C_9H_8O_3$ consists of planar molecules. These molecules aggregate by centrosymmetric hydrogen-bond pairing of ordered carboxyl groups. The novelty of the research and its primary objective was to perform a theoretical computational study on derivatives of 3ABA-M (Metal), where M molecule is modified by adding lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K).

Experimental part: The study was carried out withing the framework of the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G+ (d) level in the Gaussian 09W software. It involved geometrical optimization, analyzing spectral properties, electronic transitions, and the energy gap between the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). The calculated properties included E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy band gap (Egap), ionization energy (IE), electron affinity (EA), absolute electronegativity (χ), global hardness (η), and global softness (S).

Conclusions: The chemical reactivity of the studied molecule was investigated by analyzing its molecular electrostatic potential (MEP) and electron localization function (ELF), using the Multiwfn 3.7 software. Consequently, it was concluded that the large energy gap of 3BAB (5.617 eV) and its high hardness (2.809) correlate with a low refractive index, dielectric constant, and low corrosion inhibition, whereas significant molecular softness of 3ABA-Na (2.88 eV⁻¹) is associated with a high refractive index.

Keywords: 3-Acetyl Benzoic Acid, Corrosion Inhibition, DFT, Electron Localized Function, Refractive Index

Acknowledgements: We express our gratitude to the leaders of Department of physics, college of Science & Halabja University.

Для цитирования: Карим Р. О., Хамад О. А. Потенциальные свойства ингибирования коррозии производных ацетилбензойной кислоты с замещенными щелочными металлами (Na, K, Li): DFT подход. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 226–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

For citation: Kareem R. O., Hamad O. A. The potential corrosion inhibition properties of acetyl benzoic acid derivatives with substituted alkali metals (Na, K, Li): DFT approach. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 226–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

✉ Kareem R. O, e-mail: rebaz.kareem@uoh.edu.iq

© Kareem R. O., Hamad. O. A., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Introduction

Metals can be protected from corrosion by corrosion inhibitors. Introducing such chemicals into a corrosive environment can prevent or slow down metal corrosion. One of the most popular and successful methods for protecting metal surfaces from oxidation or damage is the use of corrosion inhibitors. Every year, substantial amounts of material are lost due to corrosion and the irreversible breakdown of metals and alloys in a variety of sectors [1–4].

The global community has seen the fast spread of infectious illnesses, which pose a significant threat to human health due to the emergence of resistance to existing antimicrobial agents [5, 6]. Extensive research has been conducted on the biological properties of 3-acetylbenzoic acid (3ABA) combined with physiologically active heterocycles. It is highly valuable in the production of heterocyclic compounds and serves as a primary substance in a variety of chemical processes [7]. Due to its powerful antimicrobial capabilities, this molecule has been the focus of considerable research exploring its biological and physiological effects, including antifungal, anti-inflammatory, antibacterial, antimalarial, and anticancer effects. 3ABA is used as a component in hair dyes and as an intermediate agent in the pharmaceutical, cosmetics, agricultural,

and food industries [8]. Due to its ability to effectively interact with molecular targets, the designated chemical has a diverse range of binding interactions, making it potentially valuable in the field of drug development. Fig. 1 shows the 3ABA structure with doped substituted alkali metals, lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K).

In the past few decades, there has been a growing interest in predicting and understanding the mechanisms of interaction and adsorption between organic analytes and active substrates, particularly metals. The adsorption orientation and binding sites of 3ABA on metals were determined using Raman and SERS spectroscopy [9,10]. The findings were interpreted using quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) at the B3LYP/LANL2DZ level, while the absorption spectra were analyzed using the IEFPCM method across four distinct solvents. It is essential to perform DFT calculations in order to comprehend the structure of molecules and their properties. In this study, the structure, spectra, and characteristics of physiologically significant molecules were examined using hybrid functionals, including B3LYP and M062X [11,12]. The primary objective of quantum molecular DFT computations is to identify the structure geometry with the lowest value of global potential energy surface (PES).

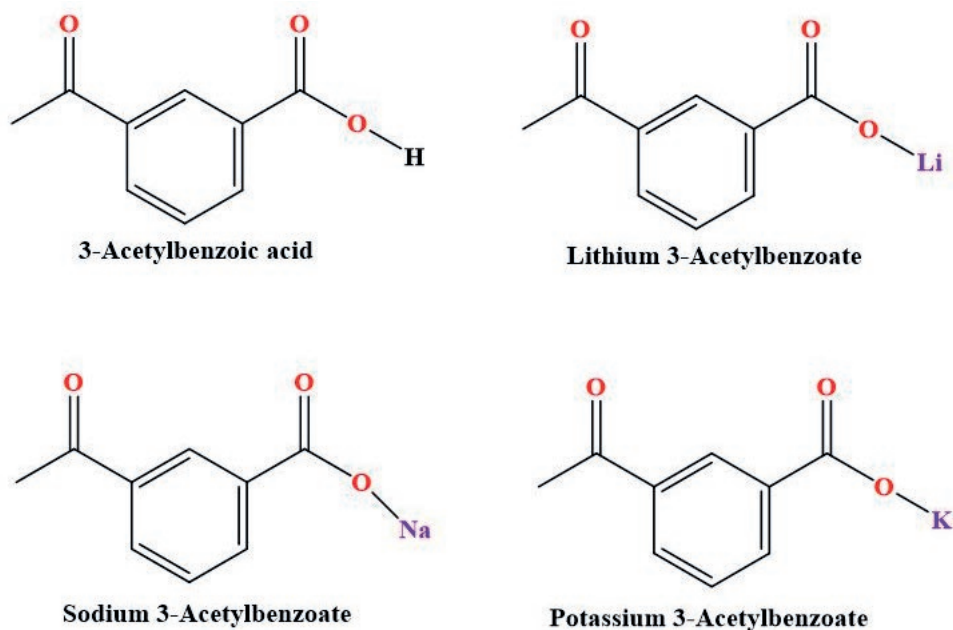


Fig. 1. 3-Acetylbenzoic acid derivative structure using Chemdraw

The experimental findings were substantiated by molecular optimization and various chemical reactivity calculations, which were used to verify the molecular behavior of the 3ABA. The spectroscopic analysis of 3ABA was used to measure its structural properties, and the results were compared to the calculated values.

The main focus of the current investigation was the structural and electronic characteristics of compounds determined through DFT calculations using the B3LYP functional and the 6-31G+(d) basis set. The acquired data made it possible to estimate the corrosion-inhibiting activity of the 3-acetylbenzoic acid (3ABA) molecule, which was examined using the Gaussian 09W software suite. In this study, zinc was substituted with alkali metals, lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K).

2. Computational method

The molecular structure of the 3-acetylbenzoic acid (3ABA) molecule was examined using the Gaussian 09W software suite, with zinc substituted by alkali metals, lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K). 3ABA molecule was optimized using the DFT method with the B3LYP functional and the 6-31G+(d) basis set [13]. The obtained characteristics included E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy band gap (Eg), ionization energy (IE), electron affinity (EA), absolute electronegativity (χ), global hardness (η), and global softness (S). In addition, the molecular electrostatic potential (MEP) on the surfaces was studied [14]. The fundamental optical properties were calculated for every chemical, including work function (Φ), Fermi energy (E_f), and optical electronegativity ($\Delta\chi^*$). The electron localization function (ELF) and localized orbital locator (LOL) topologies for the studied compounds were generated using the Multiwfn 3.7 software [15].

3. Results and discussion

Quantum chemical calculations, such as the HOMO-LUMO energy analysis, are increasingly used to predict corrosion inhibition efficiency. These calculations show that the inhibitor has the ability to both donate (HOMO) and receive (LUMO) electrons from the metal surface, which affects the formation of protective layers and, eventually, the efficiency of corrosion inhibition [16, 17].

All theoretical calculations were performed using the Gaussian 09W software package, and the results were subsequently analyzed with Gaussian to evaluate them. The stability of the molecular structure was evaluated by PES scan analysis using the B3LYP level of theory with the 6-31G+(d) basis set. The electronic properties, vibrational characteristics, and optimized structures in both solid and solvation (DMSO) phase were calculated using the DFT-B3LYP method with the 6-31G+(d,p) basis set [18]. The HOMO and LUMO molecular orbitals (MOs) of an organic molecule are closely linked to its chemical and biological activities. The ground-state minimum energies of the optimized molecular structure are shown in Table 1. The energy of a bonded structure, such as an atomic unit, can be negative if the total energy of the system is lower than the sum of the energies of its individual components [19, 20].

The electrostatic potential (ESP) map simultaneously shows the molecular size, shape, and electrostatic potential using color grading, making it a great tool for correlating the chemical structures of biomolecules with their physical characteristics. According to the color coding, areas with a low electron density are shown in blue, areas with a high electron density are shown in red, and sections with no electrical charge are shown in green. The potential values decrease in the order: red < orange < yellow < green < blue. In the 3ABA-Na molecule, the most electronegative areas were located around the oxygen atoms, as shown in Fig. 2, whereas the most electron-rich regions were located in the orange and red regions. The 3ABA-Na molecule had a higher negative potential where the deeper red zones on an electrostatic potential map aligned with areas of high electronegativity. On the other hand, areas of low electronegativity in 3ABA were within lighter blue zones, indicating significantly more positive potential. Fig. 2 shows that the most electron-rich (red and orange) and electronegative (bright) areas of the 3ABA- molecule are centered around the oxygen atoms; while other electron-rich (yellow) areas are at the centers of the cyclopentadienyl rings of ferrocene and the benzene rings, where negatively charged carbon atoms are present [21].

We described the optimized bond lengths and angles for the studied molecule, 3-acetylbenzoic acid, in two distinct phases: gas phase and solvation phase. The experimental data for the studied molecule were then compared with the results from the theoretical optimization of its structure. The studied molecule consists of thirteen carbon atoms, eight hydrogen atoms, and three oxygen atoms (Fig. 2). Bond lengths and bond angles associated with the bonds connected to O1 and O2 in the original structure are notably short. These bonds exhibit the shortest bonds recorded both experimentally and theoretically. The bond angles with the smallest values are C12-O2-H20, C10-C11-H17, and O2-C12-C6 while O1-C10, O3-C12, and O2-C12 are the shortest bonds. C4-C10 and C4-C7-H14 are bond angles with the greatest values, whereas C4-C7-C9 and C10-C11 are the longest bonds [22].

3.1. HOMO–LUMO analysis

Molecular electrostatic potential analysis provides a good visualization of the reactivity of molecules identifying sites prone to nucleophilic or electrophilic attack. The studied molecule contains the following components: a benzene ring, a carbonyl group, a carboxyl group, and a methyl group. The electrostatic potentials are shown using various colors. Specifically, a deep red color indicates a negative potential, which implies nucleophilic attack. Conversely, a bright blue color signifies a positive potential, representing an electrophilic attack. Finally, a green color represents a zero potential, indicating a radical attack. As can be seen from the figure, nucleophilic attack in the molecule is most pronounced in the benzene ring attached to the carboxyl group, as well as in the benzene and methyl groups attached to the carbonyl groups. Conversely, the electrophilic attack is observed in the methyl group and benzene ring. Alternatively, the chemical behavior of the 3ABA molecule may be characterized by calculating its HOMO–LUMO energies. These energies are shown in Fig. 3. The HOMO–LUMO energies calculated for 3ABA, 3ABA–Li, 3ABA–Na, and 3ABA–K in the gas system are: –7.12805, –4.89915, –4.71835, and –4.59419 eV and –1.51103, –1.04438, –1.25094, and –1.12211 eV respectively. The band energy gaps for these compounds are: 5.617, 3.855, 3.467, and 3.472 eV respectively. The studied molecule

exhibits a higher electrophilicity index (3.322 eV) and a higher electronegativity (4.320 eV). The results are shown in Table 1 [23]. These values provide strong evidence of the enhanced electronic transition in the studied molecule.

To characterize the molecular structure and determine the optical and electrical properties of molecules, particularly 3ABA and 3ABA–M, the potential energy map, or PEM, is crucial. The values of electronegativity for 3ABA, 3ABA–Li, 3ABA–Na, and 3ABA–K were 4.320, 2.972, 2.985, and 2.858 eV, respectively. Similarly, the values for hardness and softness were 2.809, 1.927, 1.734, and 1.736 eV and 0.178, 0.259, 0.288, and 0.288 eV, respectively. As can be seen from Table 1, this means that 3ABA is more stable and less reactive than 3ABA–M. The blue zone, corresponding to the higher electrophilicity index of 3ABA (4.320 eV), indicates areas with a higher electron density. The potential energy map can also be impacted by other factors, such as electronegativity [24].

In molecular orbital theory, the “EHOMO–ELUMO energy gap” refers to the minimum energy required to excite an electron from the highest occupied molecular orbital to the lowest unoccupied molecular orbital. This energy gap is the key indicator of the substance’s chemical reactivity and stability. The 3ABA, 3ABA–Li, 3ABA–Na, and 3ABA–K compounds had the following HOMO and LUMO values: –7.12805, –4.89915, –4.7183 and –4.59419 eV and –1.51103, –1.04438, –1.25094 and –1.12211 eV respectively.

Thus, it can be concluded that a larger energy band gap indicates a softer molecule, but the opposite is also true: a greater molecular hardness 3ABA (2.809 eV) is associated with a softer molecule, as Table 1 illustrates. These results show that the neutral molecule was impacted by Li, Na, and K elements. A molecular structure with a smaller energy gap, such as the 3ABA–Na compound, exhibits increased flexibility and high polarization, which are directly linked to decreased stability and increased chemical reactivity. This means that it performs better as a corrosion inhibitor. The inhibitory efficiencies of the studied compounds follow the order: 3ABA–Na > 3ABA–K > 3ABA–Li > 3ABA, which aligns well with the theoretical data. These data suggest that the five extremely electronegative



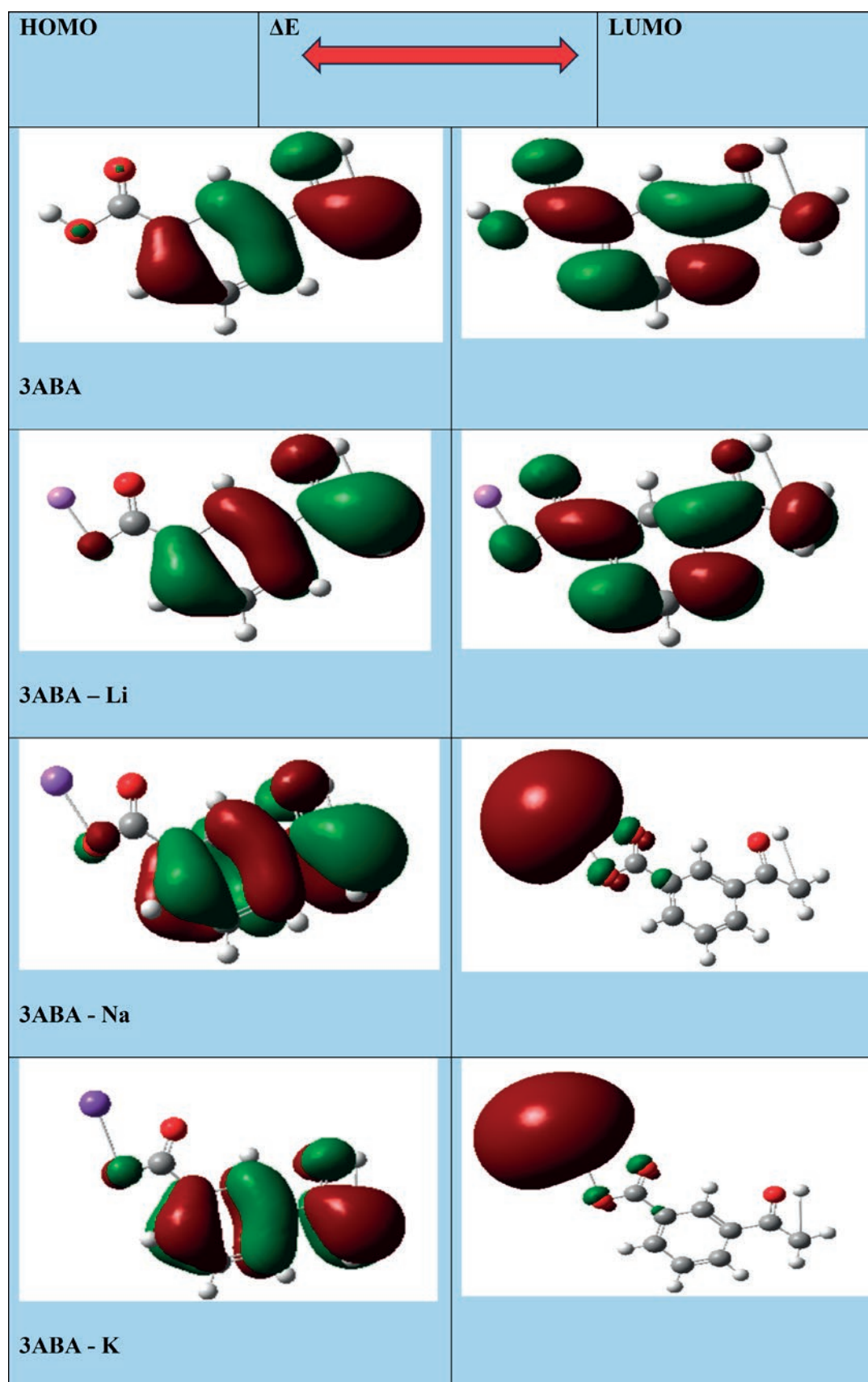


Fig. 3. The FMOS for the title compounds

Table 1. Global reactivities calculation

Parameters [25]	3ABA	3ABA - Li	3ABA - Na	3ABA - K
SCF energy (a.u)	−572.98	−508.45	−735.22	−1172.81
HOMO (eV)	−7.12805	−4.89915	−4.71835	−4.59419
LUMO (eV)	−1.51103	−1.04438	−1.25094	−1.12211
IP (eV)	7.128	4.899	4.718	4.594
EA (eV)	1.511	1.044	1.251	1.122
Band gap energy (E_g) (eV)	5.617	3.855	3.467	3.472
Hardness (η) (eV)	2.809	1.927	1.734	1.736
Softness (S)	0.178	0.259	0.288	0.288
Electronegativity (χ) (eV)	4.320	2.972	2.985	2.858
Chemical potential (μ) (eV)	−4.320	−2.972	−2.985	−2.858
Electrophilicity index (ω) (eV)	3.322	2.291	2.569	2.353
nucleophilicity index	0.301	0.436	0.389	0.425
back-donation	−0.702	−0.482	−0.433	−0.434
charge transfer (ΔN_{max})	1.538	1.542	1.722	1.646
Total Dipole Moment (D_y)	7.028	5.195	6.328	9.622
Fermi level energy (E_f) (eV)	−7.884	−5.421	−5.344	−5.155
work function (Φ) (eV)	7.884	5.421	5.344	5.155
Optical electronegativity ($\Delta\chi^*$)	1.505356	1.03314	0.929156	0.930496

3ABA molecules (4.320 eV) are ineffective corrosion inhibitors. Fig 4. shows global reactivity correlations for the studied compounds.

The energy gap values, ranked from highest to lowest, are: 3ABA > 3ABA - Li > 3ABA - K > 3ABA - Na. In contrast, the refractive indices follow the opposite order: 3ABA - Na > 3ABA - K > 3ABA - Li > 3ABA. Similarly, the dielectric constants are arranged as 3ABA - Na > 3ABA - K > 3ABA - Li > 3ABA. Data from Tables 1 and 2 show a linear inverse relationship between refractive index and dielectric constant and the HOMO-LUMO energy gap. Consequently, we have revealed that a higher hardness (η) value corresponds to a lower refractive index and dielectric constant, whereas greater molecular softness (S) is associated with higher refractive index.

In summary, a large HOMO and LUMO energy band gap (3ABA), lower refractive index (3ABA), and dielectric constant (3ABA) indicate poor corrosion inhibition performance due to its lower electrical conductivity and reduced reactivity, while a smaller energy band gap for 3ABA - Na is associated with enhanced corrosion inhibition potential (Tables 1 and 2).

3.2. Electron localization function (ELF)

In computational chemistry, the electron localization function (ELF) is a valuable tool for visualizing and understanding the distribution of electrons within molecules. ELF provides insights into the electronic structure by indicating the probability of finding electrons localized in specific regions. There is a correlation between the ELF and the likelihood of electrons with the

Table 2. Refractive indexes of compounds (n), and Dielectric constants of computed (ϵ)

Calculated Methods	6-31G (d,p)							
	Refractive indexes (n)				Dielectric constants of computed (ϵ)			
	3ABA	3ABA - Li	3ABA - Na	3ABA - K	3ABA	3ABA - Li	3ABA - Na	3ABA - K
Moss Relation [26]	2.027	2.228	2.287	2.287	4.112	4.964	5.234	5.230
Ravind Revelation [27]	0.601	1.693	1.934	1.931	0.361	2.868	3.741	3.729
Herve Relation [27]	1.799	2.108	2.200	2.199	3.239	4.447	4.843	4.838
Reddy relation [28]	2.327	2.577	2.654	2.653	5.414	6.642	7.045	7.040
Kumar Relation [29]	1.930	2.179	2.255	2.254	3.726	4.749	5.085	5.080
Tripathy Relation [29]	1.889	2.141	2.237	2.236	3.569	4.587	5.007	5.001

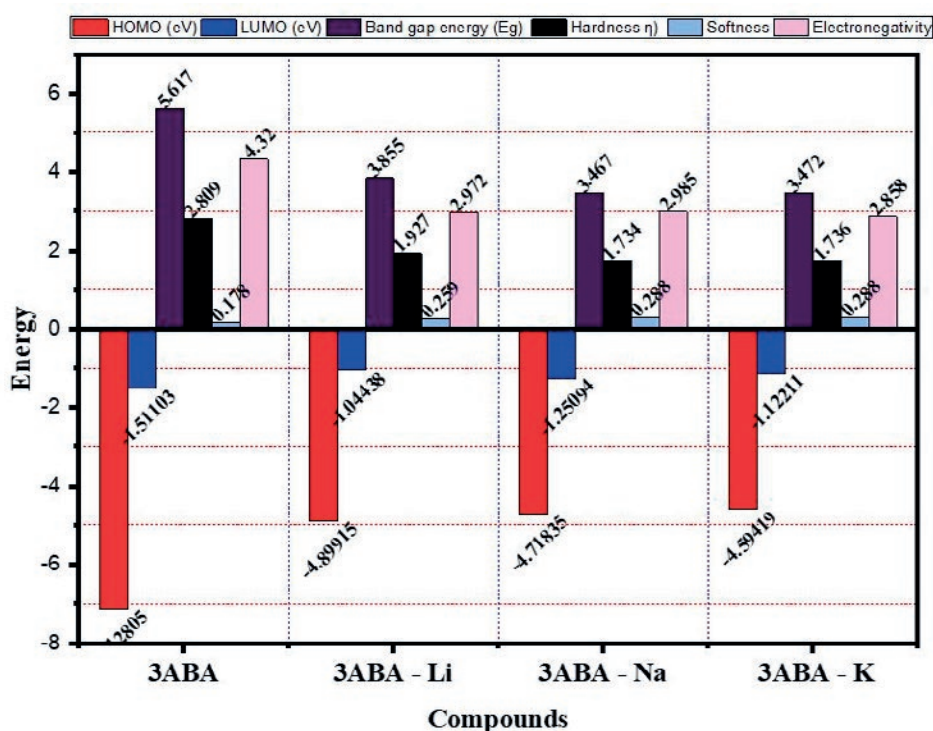


Fig. 4. The global reactivity correlations

same spin being close to each other. This method identifies regions of electron pairing, including bonds, lone pairs, and core electrons. The ELF values range from zero to one, where 0 indicates completely delocalized electrons and 1 stands for highly localized electrons.

Important characteristics: regions near atomic nuclei exhibit high ELF values (close to 1), indicating localized core electrons. In bonding regions, ELF values are intermediate, reflecting the sharing of electron pairs between atoms. High ELF values in areas that are not engaged in bonding correspond to lone pairs.

A related concept, LOL, is concerned with the localization of orbitals rather than electron pairs. Based on the kinetic energy density, LOL helps identify regions with concentrated electron density. LOL provides a complementary perspective to ELF, making it particularly useful for analyzing the kinetic aspects of electron localization.

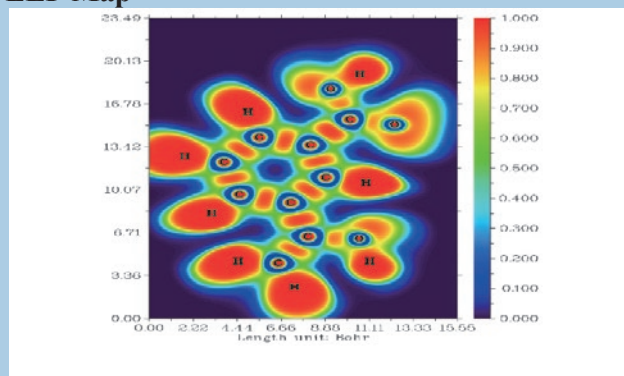
Important characteristics of bonding and non-bonding regions: LOL highlights the probable locations of electrons in both bonding and non-bonding orbitals. It can provide a more accurate view of orbital localization than ELF, especially in complex systems, and can be useful for visualization purposes.

In this study an ELF shaded surface map was used in computational chemistry to show where electrons were located within a molecule. This three-dimensional map enables chemists to better understand bonding patterns, lone pairs, and core electrons. The use of a color scale enhances visualization, clearly highlighting the nature of chemical bonds and interactions. Fig. 5 shows an ELF color-filled map with a color scale ranging from 0.000 to 1.000. The blue surface represents delocalized electrons (below 0.500) around the carbon and oxygen atoms, whereas the red surface indicates highly localized electrons (over 0.500) around the hydrogen atoms. Covalent bond interactions are indicated by the red area between C-C atoms, while the blue areas correspond to electron depletion zones between shells [22].

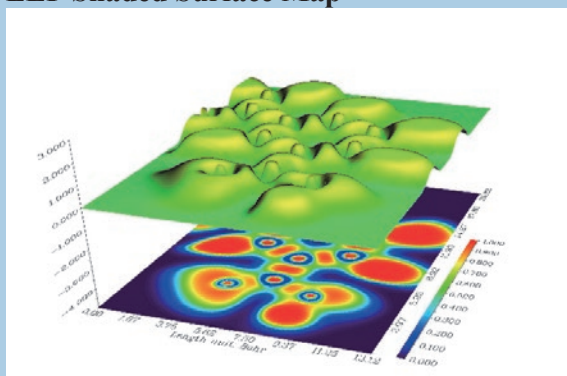
4. Conclusion

In conclusion, our extensive investigation employing Gaussian simulations with DFT approach, using the B3LYP functional and 6-31G+(d) basis set, provided valuable insights into the molecular properties of 3-acetyl benzoic acid (3ABA) $C_9H_8O_3$. The primary objective of this research was to theoretical study derivatives

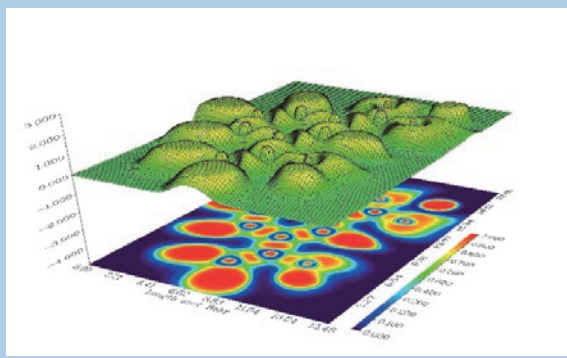
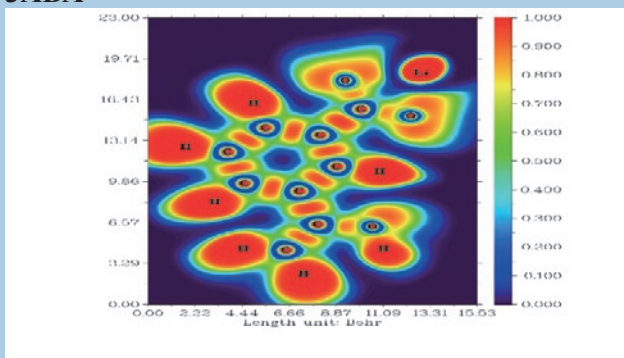
ELF Map



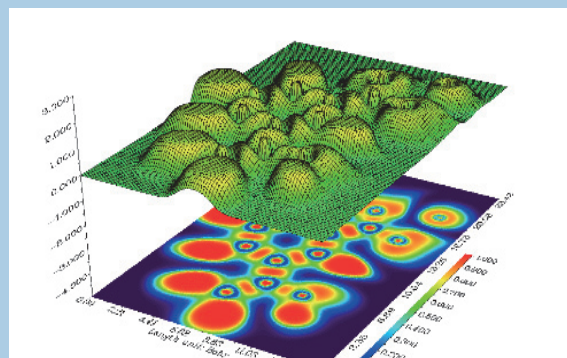
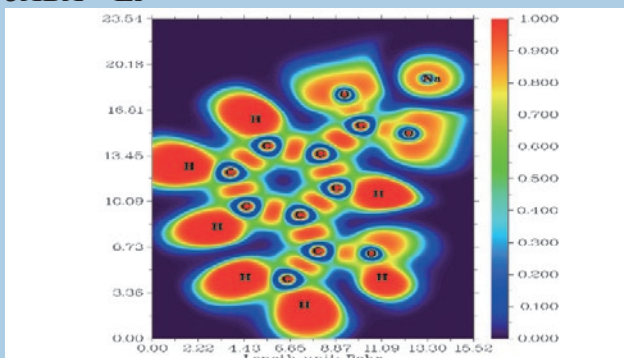
ELF Shaded Surface Map



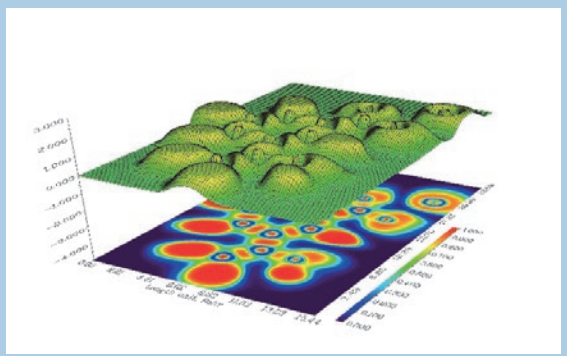
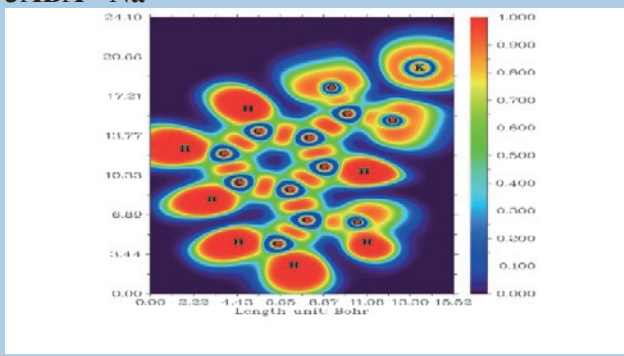
3ABA



3ABA – Li



3ABA - Na



3ABA - K

Fig. 5. The ELF, and ELF shaded surface map

of 3ABA-M (Metal) where M is represented by lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K). The analysis revealed that the most electron-rich (red and orange) and electronegative (bright) areas of the 3ABA molecule are located near the oxygen atoms; while other electron-rich (yellow) areas are found in the center of the cyclopentadienyl rings of ferrocene and benzene rings, where negatively charged carbon atoms are present. A molecular structure with a smaller energy gap, such as the 3ABA - Na compound (3.467 eV), along with lower hardness (1.734 eV) and higher softness (0.288 eV^{-1}) has enhanced flexibility and high polarization. These properties are associated with decreased stability and increased chemical reactivity, which contribute to its superior performance as a corrosion inhibitor. Consequently, it can be concluded that a large energy gap in 3ABA (5.617 eV) and a high hardness (2.809 eV) correspond to low refractive index and dielectric constant values, whereas significant molecular softness of 3ABA-Na (2.88 eV^{-1}) is associated with a higher refractive index. In the ELF color-filled map, the blue surface represents delocalized electrons (below 0.500) around the carbon and oxygen atoms, whereas the red surface indicates highly localized electrons (over 0.500) around the hydrogen atoms.

The online version contains supplementary material.

Contribution of the authors

Kareem R. O. – idea, text writing, scientific editing of the text, and Software; Hamad O. A. – search and analysis of literary data, text writing.

Conflict of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

References

1. Verma C., Ebenso E. E., Quraishi M., Hussain C. M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Materials Advances*. 2021;2(12): 3806–3850. <https://doi.org/10.1039/D0MA00681E>
2. Aslam R., Serdaroglu G., Zehra S., ... Quraishi M. Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress. *Journal of*

Molecular Liquids. 2022;348: 118373. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118373>

3. Verma C., Chauhan D. S., Aslam R., ...Dubey S. Principles and theories of green chemistry for corrosion science and engineering: design and application. *Green Chemistry*. 2024;26(8): 4270–4357. <https://doi.org/10.1039/D3GC05207A>
4. Mazumder M. J. Global impact of corrosion: occurrence, cost and mitigation. *Glob Journal Engineer Science*. 2020;5(4): 1–5. <https://doi.org/10.33552/GJES.2020.05.000618>
5. Pittman C. U., Stahl G. A. Copolymerization of pentachlorophenyl acrylate with vinyl acetate and ethyl acrylate. Polymer-bound fungicides. *Journal of Applied Polymer Science*. 1981;26(7): 2403–2413. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260726>
6. Apostol T.-V., Chifiriuc M. C., Draghici C., ... Barbuceanu S.-F. Synthesis, in silico and in vitro evaluation of antimicrobial and toxicity features of new 4-[(4-chlorophenyl) sulfonyl] benzoic acid derivatives. *Molecules*. 2021;26(16): 5107. <https://doi.org/10.3390/molecules26165107>
7. Park E.-S., Moon W.-S., Song M.-J., Kim M.-N., Chung K.-H., Yoon J.-S. Antimicrobial activity of phenol and benzoic acid derivatives. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2001;47(4): 209–214. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(01\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(01)00058-0)
8. Parc H. W., Park E. H., Yun H. M., Rhim H. Sodium benzoate-mediated cytotoxicity in mammalian cells. *Journal of Food Biochemistry*. 2011;35(4): 1034–1046. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.2010.00432.x>
9. Thirumurugan P., Matosiuk D., Jozwiak K. Click chemistry for drug development and diverse chemical-biology applications. *Chemical Reviews*. 2013;113(7): 4905–4979. <https://doi.org/10.1021/cr200409f>
10. Ayankojo A. G., Reut J., Nguyen V. B. C., Boroznjak R., Syritski V. Advances in detection of antibiotic pollutants in aqueous media using molecular imprinting technique – a review. *Biosensors*. 2022;12(7): 441. <https://doi.org/10.3390/bios12070441>
11. Maier T. M., Arbuznikov A. V., Kaupp M. Local hybrid functionals: theory, implementation, and performance of an emerging new tool in quantum chemistry and beyond. *WIREs Computational Molecular Science*. 2019;9(1): 1378. <https://doi.org/10.1002/wcms.1378>
12. Ghalla H., Issaoui N., Govindarajan M., Flakus H., Jamroz M., Oujia B. Spectroscopic and molecular structure investigation of 2-furanacrylic acid monomer and dimer using HF and DFT methods. *Journal of Molecular Structure*. 2014;1059: 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.11.037>
13. Azeez Y. H., Kareem R. O., Qader A. F., Omer R. A., Ahmed L. O. Spectroscopic characteristics, stability, reactivity, and corrosion inhibition of ahpe-dop compounds incorporating (B, Fe, Ga, Ti): a DFT investigation. *Next Materials*. 2024;3: 100184. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100184>
14. Kareem R. O., Kebiroglu H., Hamad O. A. Investigation of electronic and spectroscopic properties of phosphosilicate glass molecule (BioGlass 45S5) and Ti-BioGlass 45S5 by quantum programming. *Journal of Chemistry Letters*. 2024;4(4): 200–210. <https://doi.org/10.22034/>

jchemlett.2024.416584.1138

15. Shukla S., Srivastava A., Kumar P., Tandon P., Maurya R., Singh R. Vibrational spectroscopic, NBO, AIM, and multiwfn study of tectorigenin: a DFT approach. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1217: 128443. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128443>
16. Nadr R. B., Abdulrahman B. S., Azeez Y. H., Omer R. A., Kareem R.O. Quantum chemical calculation for synthesis some thiazolidin-4-one derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1308: 138055. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138055>
17. Mamand D. M., Azeez Y. H., Qadr H. M. Monte Carlo and DFT calculations on the corrosion inhibition efficiency of some benzimide molecules. *Mongolian Journal of Chemistry*. 2023;24(50): 1–10. <https://doi.org/10.5564/mjc.v24i50.2435>
18. Azeez Y. H., Kareem R. O., Hamad O., ... Kaygılı O. Quantum chemical calculation employed for investigation mesitylene compound. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. 2024;7(1): 17–27. <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1350445>
19. Issaoui N., Abdessalem K., Ghalla H., Yaghmour S. J., Calvo F., Oujia B. Theoretical investigation of the relative stability of Na+Hen (n = 2–24) clusters: Many-body versus delocalization effects. *The Journal of Chemical Physics*. 2014;141(17). <https://doi.org/10.1063/1.4900873>
20. Gong Y. Structure-property relationships of dyes as applied to dye-sensitized solar cells. 2018. *Repository*. <https://doi.org/10.17863/CAM.22164>
21. Raja M., Muhamed R. R., Muthu S., Suresh M. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV-Visible), NLO, NBO, HOMO-LUMO, Fukui function and molecular docking study of (E)-1-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)semicarbazide. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1141: 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.117>
22. Vijayakumari G., Iyandurai N., Raja M., ... Muthu S. Chemical reactivity, solvent effects, spectroscopic (FTIR, Raman, SERS, UV-Visible), Hirshfeld analyses and antimalarial investigation of 3-Acetylbenzoic acid. *Chemical Physics Impact*. 2023;6: 100190. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100190>
23. Mohammed B. A., Kareem R. O., Hamad O. A., Kebiroglu H. The electronic structure and physicochemical characteristics of chlorohydroquinone compounds using density functional theory and Hartree-Fock techniques. *South African Journal Chemistry*. 2024;78: 85–94. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2024/v78a12>
24. Kareem R. O., Hanifi Kebiroğlu M., Hamad O. A. H., Kaygili O., Bulut N. Epinephrine compound: unveiling its optical and thermochemical properties via quantum computation methods. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4603446>
25. Hamad O., Kareem R. O., Kaygili O. Density function theory study of the physicochemical characteristics of 2-nitrophenol. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. 2023;6(1): 70–76. <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1273771>
26. Moss T. A relationship between the refractive index and the Infra-Red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society Section B*. 1950;63(3): 167. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/3/302>
27. Ravindra N., Auluck S., Srivastava V. On the penn gap in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*. 1979;93(2): K155–K160. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220930257>
28. Reddy R., Gopal K. R., Narasimhulu K., ... Kumar M. R. Interrelationship between structural, optical, electronic and elastic properties of materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;473(1-2): 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.037>
29. Kumar V., Singh J. Model for calculating the refractive index of different materials. *NIScPR Online Periodicals Repository*. 2010;48(08): 571–574.

Information about the authors

Rebaz Obaid Kareem, M.Sc in General Physics, Lecturer at the Departmet of Physics, Faculty of Science, Physics Department, Halabja University (Kurdistan Region, Iraq). <https://orcid.org/0000-0001-6273-1309>
rebaz.kareem@uoh.edi.iq

Othman Abdulrahman Hamad, PhD in Organic Chemistry, University of Raparin, College of Science, Department of Chemistry (Sulamani, Iraq). <https://orcid.org/0000-0001-8170-9094>
osman20f@gmail.com

Received 03.10.2024; approved after reviewing 13.11.2024; accepted for publication 16.12.2024; published online 25.06.2025.



Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12822>

DFT analysis: correlation of epinephrine HOMO-LUMO, refractive index, optical electronegativity, and electrical conductivity with Substituted Halogens (F, Cl, Br)

R. O. Kareem✉

Physics Department, College of Science, University of Halabja,
Halabja 46018, Iraq

Abstract

Purpose: Epinephrine (EP) may affect lipid and glucose metabolism in addition to haemodynamic parameters, according to a number of studies. This study's primary goal was to provide a theoretical computer analysis of the EP molecule by including halogens like fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br): (EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F).

Experimental part: The Gaussian program was used to obtain the optimal shape of the EP compound, and the DFT/6-311G (d,p) basis set and B3LYP level of theory were employed. Quantum chemistry properties were then analyzed, including the energy gap ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), reduced density gradient (RDG), density of states (DOS), and molecular electrostatic potential (MEP) on surfaces.

Conclusions: The results showed that the larger refractive index of the EP-F molecule was associated with a higher value of EP-F (0.446 eV^{-1}) molecular softness, while the EP molecule exhibited higher hardness (η) (2.296 eV) and a smaller refractive index. On the other hand, a smaller bandgap for EP-F (4.483 eV) indicated reduced chemical stability, increased electron dispersion, a lower work function (2.40682 eV), and improved electrical conductivity ($\sigma = 1.249$). According to our Electron Localized Function (ELF) topological analysis data, the group of H atoms had a red patch around them, indicating an abundance of delocalized electrons.

Keywords: Epinephrine, DFT, Refractive Index, Electron Localized Function (ELF), Electrical Conductivity, Optical Electronegativity

Acknowledgements: We express our gratitude to the leaders of Department of physics, college of Science & Halabja University.

Для цитирования: Карим Р. О. DFT анализ: корреляция HOMO-LUMO молекулы адреналина, показателя преломления, оптической электроотрицательности и электропроводности в результате замещения галогенами (F, Cl, Br). Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(2): 237–250. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

For citation: Kareem R. O. DFT analysis: correlation of epinephrine HOMO-LUMO, refractive index, optical electronegativity, and electrical conductivity with Substituted Halogens (F, Cl, Br). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 236–. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

✉ Kareem R. O, e-mail: rebaz.kareem@uoh.edu.iq

© Kareem R. O., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Introduction

Although both norepinephrine (NEP) and epinephrine (EP) are catecholamines that are chemically similar and play a part in the fight-or-flight response, they are distinct from one another in terms of their receptor selectivity, spectrum of physiological effects, release patterns, and medical uses. Both are organic substances produced by the body's adrenal glands. In healthy individuals, NEP has been demonstrated to have an impact on hemodynamic parameters, lipid and carbohydrate metabolism, and plasma EP increases. On mineral metabolism, EP physiological effects are unknown. There are conflicting reports on how much EP affects blood magnesium levels and large dosages of the hormone have been shown to lower amounts of inorganic phosphorus and calcium [1]. EP is involved in the control of the sympathetic nervous system and the body's response to stress, whereas selenium is more closely linked to enzymatic processes and antioxidant defense [2]. The body releases adrenaline (AD) into the circulation in response to perceived stress or danger. Moreover, it is a component of various emergency medical circumstances, such as cardiac arrest, and is utilized medicinally to treat severe allergic responses. In cases of emergency or rapidly deteriorating circumstances, it can be given by injection [3]. The chemical structure of the powdered form of EP is white to almost white in microcrystalline form, tasteless, and melting point (211–212) °C. The pH of aqueous solutions is somewhat alkaline, numbing, somewhat bitter flavor.

The three -OH and one -NH groups found in the EP molecule are both involved in the formation of hydrogen bonds and are readily exposed to redox processes. The likelihood of an H-bond forming between these four potential bonding places is higher for the -OH group attached to C [5]. Moreover, carboxyl or carbonyl groups might develop as a result of the oxidative sensitivity of the aliphatic OH next to the amino group [6]. It is essential to comprehend the sites of binding and hydrogen bonding interactions of adrenaline [7]. After optimization, all bond lengths that surfaced fall within permissible boundaries [5]. By rotating the three angles from the alcohol groups, -COH, and the dihedral angle

H-C-N-H, the potential energy surface (PES), in which the corresponding lowest energy was for the expanded geometry, was derived [6].

The chemical structure of EP includes halogen atoms, specifically one or two halogen atoms. It's important to note that the addition of halogen atoms, such as chlorine, fluorine, and bromine can influence certain properties of a compound, but in the case of epinephrine, the halide atoms mainly contribute to its structural configuration rather than dramatically altering its chemical or physical properties [8]. Energy in a chemical context can refer to various aspects, including the internal energy of the molecule, its potential energy in a certain environment, or its energy of formation. The presence of halides affects the bond energies within the molecule. The energy required to break or form bonds can be quantified, but these values depend on specific conditions [9].

The EP species' chemical stability demonstrates the results of the quantum chemical calculations. Among other electronic properties, the global hardness and chemical potential were computed. Density Functional Theory (DFT) was utilized to determine the molecular structure of the NEP molecule. In addition, the electronic distribution, energy-related to the structures, and distribution of HOMO and LUMO iso-surfaces are provided [6]. More investigation is required to find out more about the conformational stability of these substances [10]. On the other hand, for computing molecular structure, chemical reaction energies, and energy electronic calculations, DFT is a trustworthy and effective technique [11]. The improved molecular geometries [12]. They found that other factors outside the hydrogen bonding interaction are also responsible for the relative stabilities and activity [7]. An extensively employed approach for determining molecular energies and structural characteristics, as well as for accurately and successfully assessing many molecular properties, is the DFT method. Norepinephrine (NEP) and epinephrine (EP) are both catecholamines with similar chemical structures. The main difference between them is that norepinephrine has a hydrogen atom (H) attached to the nitrogen atom, while epinephrine has a methyl group (-CH₃) attached to the nitrogen atom. NEP plays a major role in the fight-or-flight response by increasing heart rate,

blood pressure, and blood sugar levels. It not only increases heart rate, but also dilates airways and stimulates glucose release from the liver [13, 14].

The current study is the first theoretical report on the EP molecule, produced by introducing halogens into the ortho position of the benzene ring. Research was conducted mostly with the aim of performing a theoretical and computational analysis of the EP molecule by the inclusion of halogens such fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br) to the structure as shown in Fig. 1. Researchers have discovered a number of intriguing correlations between the HOMO-LUMO energy gap, the refractive index (n), the dielectric constant (ϵ), the electrical conductivity (σ), and the optical electronegativity ($\Delta\chi^*$). Additionally, they have discovered the Fermi level energy (E_f) and the work function (Φ) of four distinct types of EP molecules. These molecules were created by employing substituted halogens with names such as: EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F.

2. Computational studied

The Gaussian 09W software suite was used to look at the structure of the epinephrine (EP) molecule using different halogens, which were named: epinephrine (EP), epinephrine bromine (EP-Br), epinephrine chlorine (EP-Cl), and epinephrine fluorine (EP-F) [15]. A useful way to study molecular structure is through the

density-functional theory (DFT). Based on the B3LYP level of theory, and 6-311G(d, p) basis set, the EP molecule was optimized by using the DFT methodology. The following parameters are often recognized as eigenvalues that represent various energy-related properties: E_{HOMO} , E_{LUMO} , the energy band gap (E_g), ionization energy (IE), electron affinity (EA), absolute electronegativity (χ), global hardness (η), global softness (S). Also, the reduced density gradient (RDG), the density of state (DOS), and the molecular electrostatic potential (MEP) on surfaces have been investigated. The Multiwfn_3.7 program is used to create contour maps that illustrate the Electron localized function (ELF) for the title compounds [15–21]. For each chemical, we determine its essential optical characteristics, such as the, the Fermi level energy (E_f), and the work function (Φ) [22, 23], refractive index (n), the dielectric constant (ϵ), electrical conductivity (σ), and the optical electronegativity ($\Delta\chi^*$): Moss relation [24], Ravind relation [25], Herve relation [25], Reddy relation [26], Kumar relation [27], Tripathy relation [27].

3. Result and Discussion

3.1. Geometric optimization and charge distribution

The optimal form was obtained by using the Gaussian software in conjunction with the DFT/

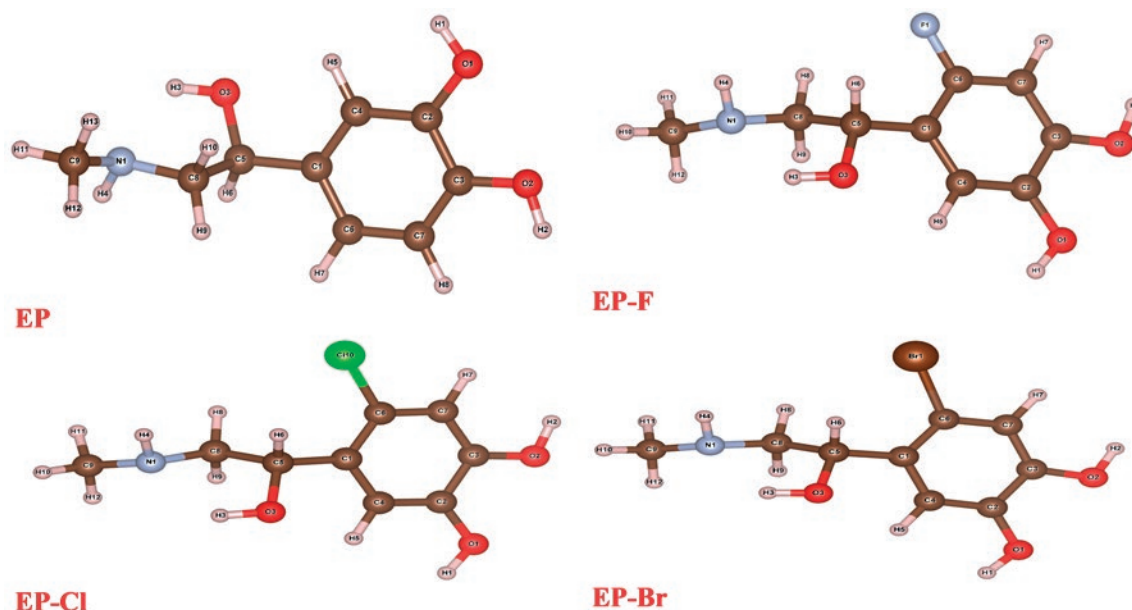


Fig. 1. The title compound's structure

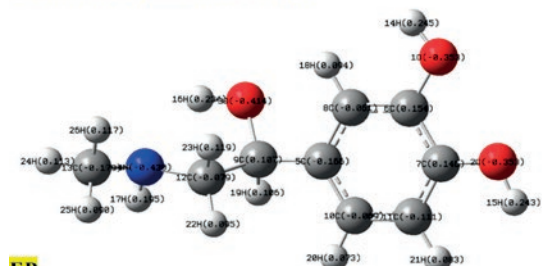
6-311G (d,p) basis sets, which were neutral to the structure of the epinephrine (EP). This is shown in Fig. 1 left hand. The first step of a geometry optimization technique that can be used for this method is to look at the energy that is linked to a certain starting shape of the molecules. There is a clear correlation between the form and type of the molecular orbitals (MOs) of organic chemicals, which are often referred to as HOMO and LUMO, and the chemical and biological functions of these substances [18]. In comparison to other elements such as carbon (C), nitrogen (N), hydrogen (H), halogens like fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br), the nitrogen (N) atoms. The N-H groups was investigated to be the most negatively charged: (-0.4299 , -0.4342 , -0.4336 , and $-0.4335 e^-$) for the EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F molecules. According to the results, the N element with EP has a lower charge ($4N = -0.4299 e^-$). This

is because the electronegativity of the hydrogen or ($H = 2.20$) is less than Br, Cl, and F elements. As can be seen on the right-hand side of Fig. 2, the physicochemical characteristics and chemical reactions of the compounds EP, EP-F, EP-Cl, and EP-Br are influenced by the electrostatic potential (ESP) maps and the electron charge densities. It was observed that the charge distribution of all molecules was altered by the presence of halogens like fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br). Equation (1) provides a quantitative demonstration of the ESP creation surrounding molecules at a location and a point r (in atomic units) [28, 29]:

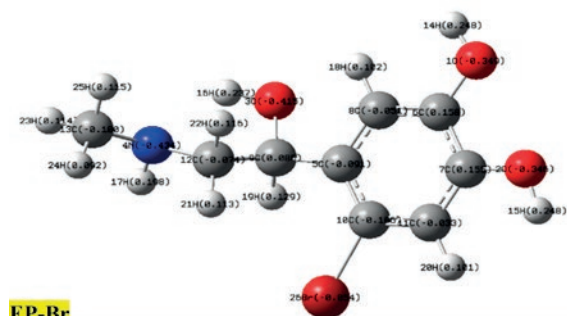
$$V_{(r)} = \sum_A \frac{z_A}{[R_A - r]} - \int \frac{\rho(r) dr}{[r - r]}, \quad (1)$$

where $\rho(r)$ is the electronic density and ZA is the nucleus charge at RA . The overall charge distribu-

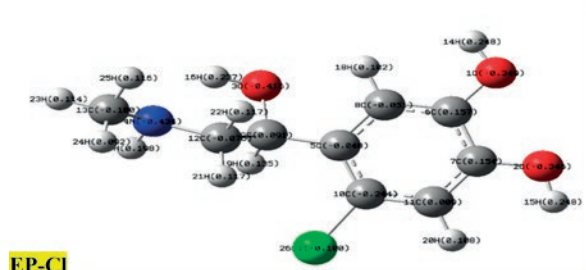
Geometric Optimization Shape



EP



EP-Br



EP-Cl

Electrostatic Potential or (Charge Density)

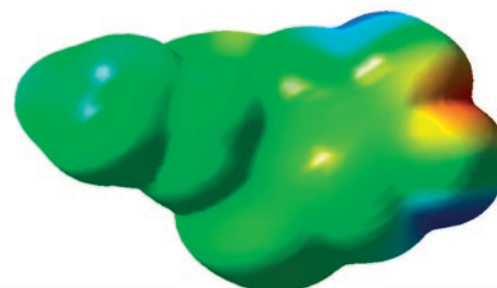
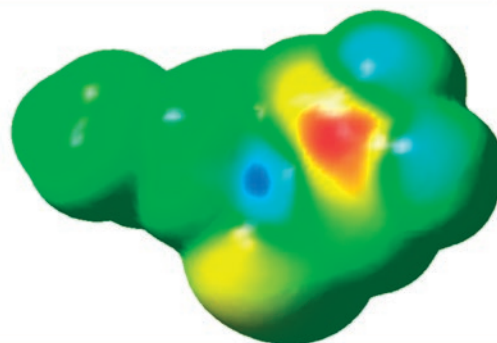
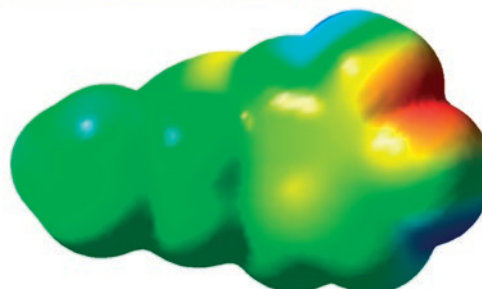


Fig. 2. Left-hand geometry optimization, right hand Electrostatic potential (ESP) surface, DFT approach

tion (electron + nucleus) of the molecule reflects the net electrostatic effect at r . The potential (V) is a function of distance (r). Molecular electrostatic potential (MEP) analysis is a powerful tool for studying the boundary of a molecule's charge concentration. Through the use of MEP analysis, the physicochemical characteristics of the system, including chemical reactivity, dipole moment, and partial charges, are linked to the geometry of the system shape [22]. A number of factors are associated with the ESP, including partial charges, electronegativity, the dipolar moment, and the location of chemical processes within the molecular structure. The various color zones that are connected with each molecule are related with varied electronegativity, which are ordered here: $F = 3.98 > Cl = 3.16 > Br = 2.96 > H = 2.20$ eV. In an electrostatic potential map, areas with a high electronegativity tend to correlate with redder zones, which indicates a more negative potential. On the other hand, areas with a low electronegativity will seem much more positive (bluer) zones. Fig. 2 shows that, according to the EP picture, C-OH had a higher negative charge density and a red zone than other groups. Blue has more positive charge, smaller electron density, and lower proton affinity. When the colors red, yellow, green, and blue are arranged in this way, the potential is increased. The existence of a broad negative zone (green) range is an indication that the molecular structure of norepinephrine (EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F) is particularly reactive with nucleophilic types. This is shown by the fact that the range of the negative zone is vast [29, 30].

3.2. Global reactivities analyses

As can be seen in Fig. 3, the energy gap (E_g) that exists between the highest occupied molecular orbital (HOMO), and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is examined in this section. Additionally, the Frontier molecular orbitals (FMOs) of (EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F) compounds are analyzed as well. FMO analysis is crucial because it reveals the optical properties and electronic behavior of the material. In addition, it provides details on the electrical conductivity of the compound, the distribution of electrons, its stability, and its resistance to sensing. The energy gap (E_g) values reveal aspects of charge transport and system reactivity. The complex with the lowest energy gap values has a large electronic distribution from donor to acceptor orbitals, resulting in increased electrical conductivity of title compounds. A smaller bandgap (E_g) $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ is associated with higher electrical conductivity, more electron dispersion, less chemical stability, and more reactivity, according to a review of the literature [12, 17, 22, 31]. The term " $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ energy gap" is used in the context of molecular orbitals to refer to the minimum amount of energy that is necessary to transfer a molecular orbital from its occupied state to its unoccupied state. It is necessary to investigate, and evaluate both the HOMO and the LUMO aspects of the system in order to acquire an understanding of the electronic structure of the molecular system as well as the mechanism that is responsible for the transfer of potential energy, and chemical stability- reactivity of molecules.

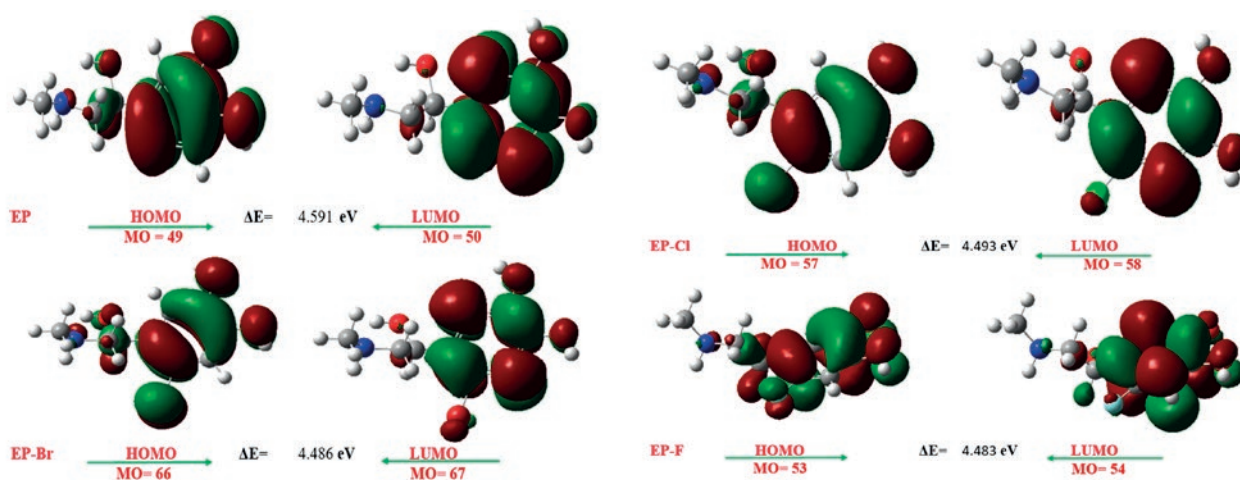


Fig. 3. The Front molecular orbitals (FMOs) diagram according to HOMO-LUMO

An inventory of the HOMO-LUMO energy gap as well as other global reactivities of all compounds can be found in Table 1, which can be seen below. The DFT/ B3LYP level of theory (technique) was used to determine this gap using the basis sets 6-311G (d, p) [16, 17, 32, 33].

Fig. 4a displays the graph illustrating the variety of correlation between the HOMO, and LUMO of the compounds, as well as the energy gap. The EP-F compound with a lower energy gap of 4.483 eV shows characteristics of high electronic distribution, low chemical stability, high electrical conductivity, and high reactivity. In contrast EP, EP-Br, and EP-Cl have higher energy gaps, resulting in less electronic distribution, high stability, low electrical conductivity, and low reactivity. The EP-F values with the lowest energy gap, which are 4.483 eV, have a significant

electronic dispersion from the donor orbitals to the acceptor orbitals.

According to the literature assessment, systems with higher chemical hardness and ionization potential values imply less reactivity than systems with lower values. Because they can transmit electrons more easily than hard molecules, soft molecules are more reactive. In Table 1, molecular hardnesses are listed from greatest to lowest: EP > EP-Cl > EP-Br > EP-F while molecular softness EP-F > EP-Br > EP-Cl > EP compounds. The PE-F molecule has a softness of 0.446 eV^{-1} , which indicates that it is very capable of transferring electrons. According to Fig. 4b, based on this, we may deduce that a larger energy band gap indicates a lower molecular softness, and that the reverse is also true: that a higher molecular hardness is correlated with a

Table 1. Calculation of global reactivities parameters DFT/ 6-311 G (d, p)

Parameters Calculation [16, 17, 18, 19, 34, 35, 36]	EP	EP-Br	EP-Cl	EP-F	Recent study DFT/ SSD [17]
HOMO (eV)	-4.57086	-4.76543	-4.76854	-4.64816	-5.698
LUMO (eV)	0.02043	-0.27986	-0.27564	-0.16547	-0.101
IP (eV)	4.571	4.765	4.769	4.648	5.698
EA (eV)	-0.020	0.280	0.276	0.165	0.101
Band gap energy (E_g) (eV)	4.591	4.486	4.493	4.483	5.597
Hardness (η) (eV)	2.296	2.243	2.246	2.241	2.798
Softness (S) (eV^{-1})	0.436	0.445	0.445	0.446	0.357
Electronegativity (χ) (eV)	2.275	2.523	2.522	2.407	2.899
Chemical potential (μ) (eV)	-2.275	-2.523	-2.522	-2.407	–

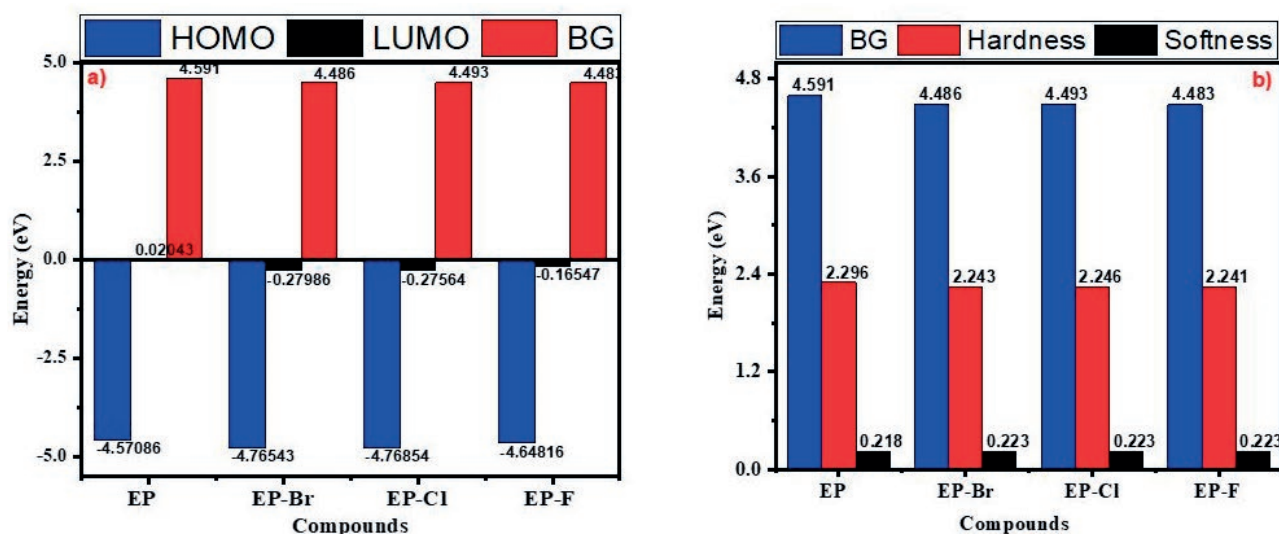


Fig. 4. Displays calculations for Compression HOMO, LUMO, BG, hardness, and softness

lower softness (Fig. 4b). Electronegativity, which is represented by the symbol χ , is a measurement that measures the ability of an atom to take an electron. It is possible that EP-Br attracts electrons with a larger degree of attraction force when its electronegativity is high (2.523 eV), since this indicates that the element has a high electronegativity capacity [17, 30, 37, 38]. Based on the current findings, the literature analysis confirms and agrees with the HOMO and LUMO calculation approaches [17].

3.3. Optical properties

The optical characteristics of norepinephrine, including its refractive index (n), dielectric constant (ϵ), and optical electronegativity ($\Delta\chi^*$), are discussed in this section. The following formula is used to determine the refractive index of the EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F: Moss et al. [24], Ravindra et al. [25], Herve et al. [25], Reddy et al. [26], Kumar et al., and Tripathy et al. [27]. The coefficients of the refractive index that were estimated by using the Moss, Tripathy, Kumar, and Herve equations each have values that are rather close to one another, as can be observed by looking at the information that was collected in Table 2. The association between the refractive index and the energy gap is laid out in Tables 1, 2 are listed from the highest to lowest value: refractive index (EP-F > EP-Br > EP-Cl > EP), while energy gap (EP > EP-Cl > EP-Br > EP-F). From the information shown in Tables 1 and 2, it

is clear that the refractive index of EP Derivatives and the HOMO-LUMO energy gap are inversely connected to one another. The high refractive index corresponds with great molecular softness. The big energy gap is connected with a decreased refractive index. As demonstrated in Tables 2 and 3, the dielectric constant (ϵ) of the EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F increases with increasing optical refractive index values for these elements. According to the data shown in Tables 1, 2, and 3, a higher energy gap is associated with a lower refractive index and a lower dielectric constant [39, 40]. Our findings indicate that high molecular softness (S) correlates with a high refractive index, whereas high hardness (η) correlates with a low refractive index.

3.4. Correlation between Fermi energy, and energy gap

The energy gap (E_g) values, Fermi level energy (E_f), and work function (Φ) values obtained in the present study provide electronic distribution, low chemical stability, high electrical conductivity, and high reactivity. The DFT/B3LYP level of theory (technique) was used to determine this Fermi level energy, and work function 6-311G (d, p) basis sets. Equation (2) provides the formula for calculating the Fermi level energy or (E_f), which is the amount of energy that an electron occupies while it is at a temperature of zero degrees Celsius. This energy may be derived from the FMO orbitals. where the work function or (Φ)

Table 2. Refractive indexes of compounds (n)

Species	EP	EP-Br	EP-Cl	EP-F
Moss Relation [24]	2.13281938	2.145192	2.144356	2.14555
Ravind Relation [25]	1.23744575	1.302542	1.298202	1.304402
Herve Relation [25]	1.96123086	1.980418	1.979121	1.980974
Reddy Relation [26]	2.45695842	2.472461	2.471413	2.472912
Kumar Relation [27]	2.05995684	2.075377	2.074334	2.075825
Tripathy Relation [27]	2.00701618	2.023146	2.022042	2.02362

Table 3. Dielectric constants of computed (ϵ)

Species	EP	EP-Br	EP-Cl	NEP-F
Moss Relation [24]	4.548919	4.601847	4.5983	4.6034
Ravind Relation [25]	1.531272	1.696615	1.6853	1.7015
Herve Relation [25]	3.846427	3.922054	3.9169	3.9243
Reddy Relation [26]	6.036645	6.113066	6.1079	6.1153
Kumar Relation [27]	4.243422	4.30719	4.3029	4.3090
Tripathy Relation [27]	4.028114	4.09312	4.0887	4.0950

is the amount of energy that must be expended in order to remove one electron from the Fermi level [41].

$$\text{Fermi level energy } (Ef) = \frac{\text{HOMO} + \text{LUMO}}{2}, \quad (2)$$

$$\Phi = \text{Vel}(+, \infty) - Ef, \quad (3)$$

where the electrostatic potential energy of the electron far from the surface of the material is denoted by $\text{Vel}(+, \infty)$, and it is equal to zero. Because of chemical interactions and the transfer of energy levels from the HOMO to the LUMO, substituted halogens such as fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br) also impact the Ef and work function (F) values for epinephrine or (EP) compounds. As a result of the fact that the electrostatic potential energy is equal to zero, the work function (Φ) is taken as the negative of the Fermi level energy value. The Ef is computed by taking the average of the HOMO and LUMO energy values [23]. Using Equation (3), we can determine the relationship that exists between the work function and the Fermi level energy. The variations in the values of the work function also show that there is a transfer of charges between substituted halogens and compounds including epinephrine (EP) [23]. The values of the minimal work function (2.40682) and the Fermi level energy (−2.40682) are experienced by the EP-F compound. According of this, the small energy bandgap (Eg) indicates better electrical conductivity, greater electron dispersion, less chemical stability, minimal work

function, and the Fermi level energy as seen in Table 5, and Fig. 5. As a result of this, the small energy bandgap (Eg) exhibits characteristics such as improved electrical conductivity, increased electron dispersion, decreased chemical stability, a minimum work function, and the Fermi level energy, as can be shown in Table 5 and Fig. 5.

3.5. Electrical conductivity

The process by which electrons travel from the valence band (VB) to the conduction band (CB) is referred to as the electrical conductivity of a substance. The varied electronic properties of the complexes are the cause of the variations in the electrical conductivity of the complexes. Equation (4) is the primary factor in determining the electrical conductivity [42]:

$$\sigma = A T^{\frac{3}{2}} \times \text{EXP}^{\left(\frac{-E}{2KT}\right)}. \quad (4)$$

Where σ is the electrical conductivity, A is the Richardson constant ($A = 6 \cdot 10^6$, $T = 298.16$), Boltzmann constant ($K = 8.318 \cdot 10^6$ kJ/ mol·k) [43]. The presented equation establishes a connection between the HOMO–LUMO energy gap values and the electrical conductivity of the complexes. As can be seen in Table 6, this data reveals that an increase in the values of the energy gap leads to a decrease in the electrical conductivity of the compounds.

3.6. Electron localized function (ELF) topological analysis

Electron localized function (ELF) topology studies are often used to reveal the structure of atomic shells, categorize chemical bonds, and validate charge-shift bonds on the surface of molecules, as well as electron concentrations such as bonding, nonbonding, and lone pair. ELF employs $\tau(r)$ to detect the additional kinetic energy density induced by Pauli's repulsion principle [44]. The Multiwfn_3.7 program is used

Table 4. Optical electronegativity ($\Delta\chi^*$)

Compounds Name	6-311G (d, p)
EP	0.058375
EP-Br	1.202248
EP-Cl	1.204124
EP-F	1.201444

Table 5. The work function (Φ), Fermi level energy (Ef), and energy gap (Eg) correlation

Compounds Name	Eg (eV)	Ef [23] (eV)	Φ [22, 23] (eV)
EP	4.591	−2.27521	2.27521
EP-Br	4.486	−2.52265	2.52265
EP-Cl	4.493	−2.52209	2.52209
EP-F	4.483	−2.40682	2.40682

Table 6. The electrical conductivity (σ), and energy gap (Eg) correlation

Compounds Name	Eg (Ev)	σ
EP	4.591	122
EP-Br	4.486	1.248
EP-Cl	4.493	1.247
EP-F	4.483	1.249

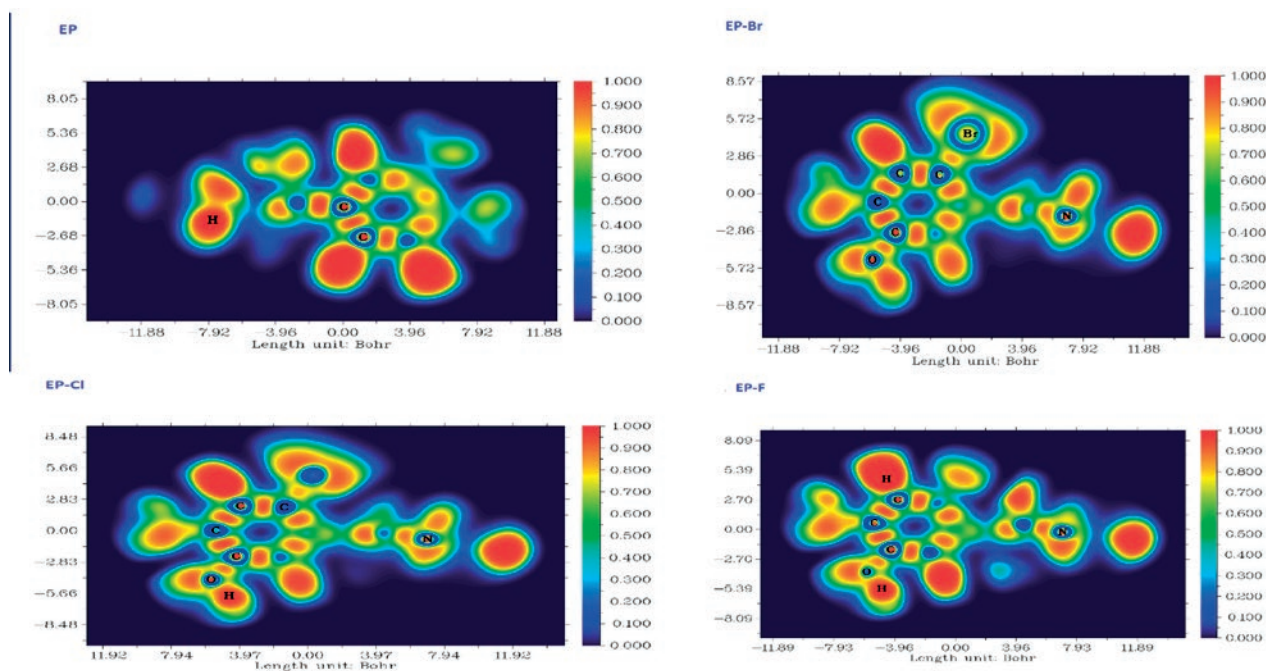


Fig. 5. Electron localized function (ELF) topology

to create contour maps that illustrate the ELF for the title compounds, as seen in Fig. 5 [45].

Fig. 5 depicts ELF color-filled maps ranging from 1.0 to 0.0, illustrated by red and blue colors, respectively. The red color patches surrounding C-C, C-N, and bonds have greater density values, indicating interaction with a confined electron cloud, particularly the hydrogen atoms in terminal carbon. The blue hue area surrounding a few C atoms in compounds indicates delocalized bonding. The group of H atoms has a red area encircling them, which indicates that there are an excessive number of electrons that are considered to be delocalized (Fig. 5) [44, 46].

3.7. RDG analyses

The Multiwfn application was applied in order to accomplish the task of making the colorful RDG scatter plots [45], whereas the VMD program was utilized in order to achieve the goal of delivering a graphical representation of the three-dimensional iso surface [47]. Chemical interactions influence the stability of molecular structures. Analyzing reduced density gradient (RDG) calculations may help identify weak interaction or intermolecular forces attraction. The colorful RDG scatter plots were generated using the Multiwfn free software. For the purpose of determining the RDG values, we applied

Equation (5) below according to the electron density $\rho(r)$:

$$\text{RDG}(r) = \frac{1|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (5)$$

In three-dimensional space, r stands for the position vector. This vector indicates a particular place in space where several criteria – including electron density and its gradient – are assessed. The low-density gradient reveals regions that contain a limited number of electrons, which are the cause of weak interactions. As part of the isosurface plots, RDG is plotted against the second eigenvalue of the electron density Hessian matrix (λ_2), and the electron density $\rho(r)$. The characteristics of weak interaction may be determined from the isosurface, and these characteristics are dependent on the values of λ_2 . The blue zone, which is characterized by negative values, also known as $\lambda_2(r)\rho(r) < 0$, is associated with strong interactions, such as hydrogen bonding, and a high electron charge density. As opposed to the green zone, which corresponds to van der Waal interactions that are relatively weak, the red zone, which has positive values $\lambda_2(r)\rho(r) > 0$, indicates a strong repulsive interaction and a drop in electron density. The green zone is marked by the sign $\lambda_2(r)\rho(r) \approx 0$. The RDG plots

that were anticipated for the test compounds EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F are shown in Fig 6.

3.8. Density of state (DOS)

The density of state, often known as DOS, is a crucial metric that provides information on the number of states that exist inside the HOMO-LUMO unit energy interval for a certain chemical system. Its graph is used for the purpose of assessing the type of electron structure in addition to the distribution of molecular orbitals along with the energies linked with their E_{HOMO} and E_{LUMO} constituents. For the purpose of determining the DOS of the compounds that were investigated, we used the DFT/6-311G (d,p) basis set in this study. Equation (6) allows one to determine the DOS in relation to energy levels [23,48-52]:

$$\text{DOS}(E) = \sum g(E - \varepsilon_i). \quad (6)$$

In this formula, E represents the total electron energy, ' g ' corresponds to a Gaussian function with a fixed Full Width at Half Maximum (FWHM)

of = 0.3, and ε_i signifies the energy associated with the i^{th} [53]. It was discovered that the variation in the energy gap (E_g): 0.1687, 0.1648, 0.1651, and 0.1647 a.u for the EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F, respectively in Fig. 7. Therefore, it is possible to draw the conclusion that the highest and lowest DOS values in the E_g were found for compounds containing EP and EP-F compounds. With the presence of substituted halogens in the epinephrine (EP) molecule, it is possible that the density of states (DOS) of the molecule will be altered, as shown in Fig. 7. This is in addition to the peak shifts that occur in the electronic spectra of the molecule. This may be attributed to a number of factors, including the following: shifts in the energy levels of electronic states and the orbitals of molecules.

4. Conclusion

In conclusion, our extensive investigation employing Gaussian program simulations with DFT/6-31G(d,p) basis set, and substituted halogens in the molecule of epinephrine (EP)

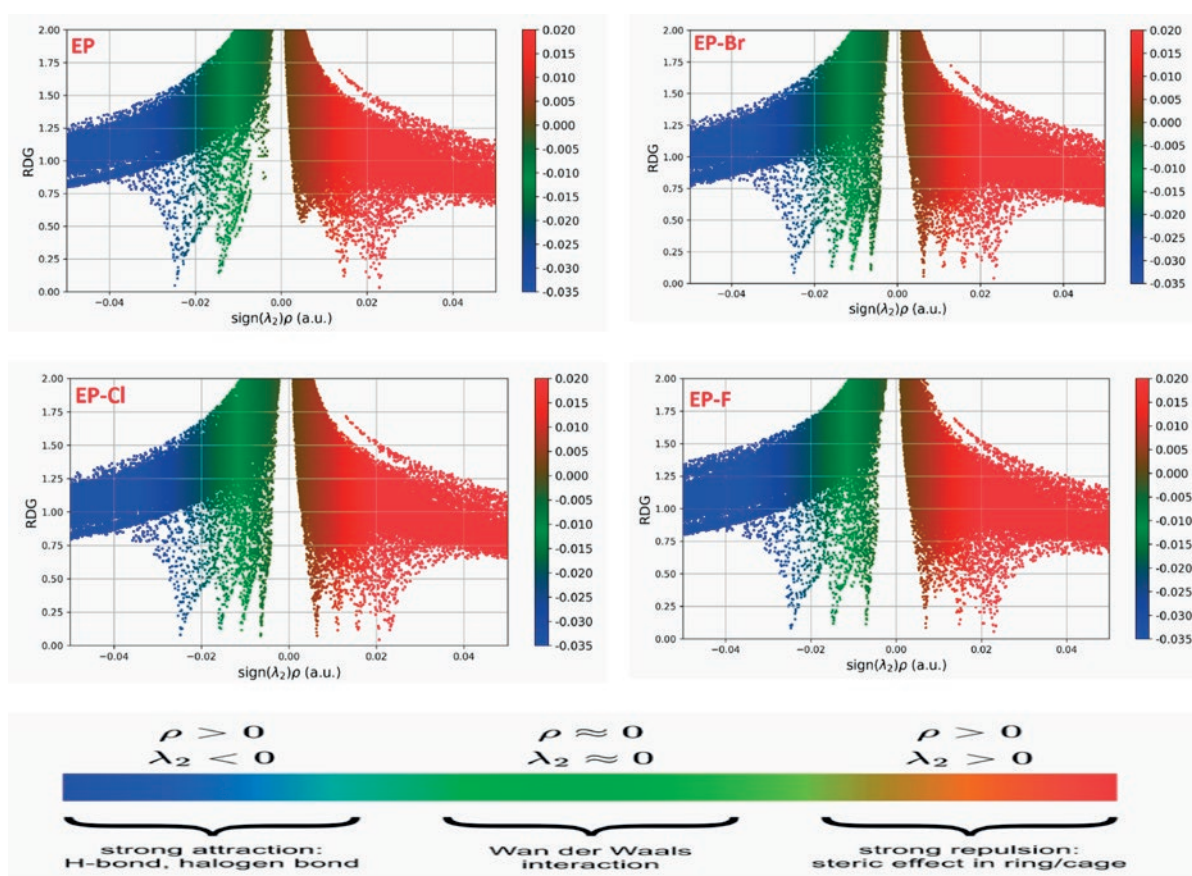


Fig. 6. The RDG scatter

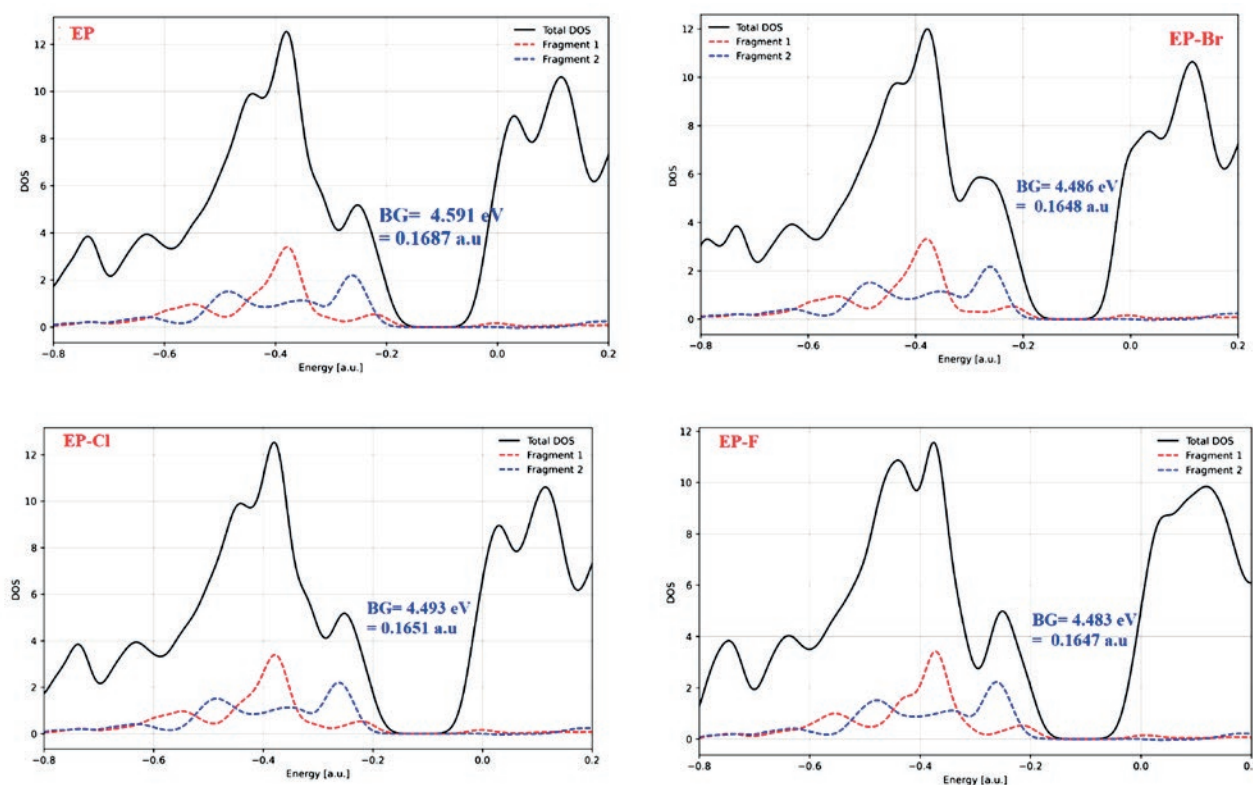


Fig. 7. Total Energy (a.u), the density of state (DOS) using Fragments 1, and 2 DFT/B3LYP/ 6-311G (d,p)

compounds offered crucial insights into their molecular properties. Front molecular orbitals (FMOs), which include HOMO and LUMO as well as other molecular orbitals, provide information about electronic structure, chemical stability, and reactivity. Estimated HOMO-LUMO energy gaps at the B3LYP level of theory (method), The EP-F compound with a smaller energy gap of 4.483 eV has excellent electrical conductivity, reactivity, and electronic distribution, and less chemical stability. Results show that the PE-F molecule has a softness of 0.446 eV^{-1} , which indicates that it is very capable of transferring electrons. The optical characteristics of epinephrine, including its refractive index (n), dielectric constant (ϵ), and optical electronegativity ($\Delta\chi^*$), are discussed in this section. The correlation between refractive index, and energy gap are listed from the highest to lowest value: refractive index (EP-F > EP-Br > EP-Cl > EP), while energy gap (EP > EP-Cl > EP-Br > EP-F). When the refractive index is high, it means that the molecules are relatively soft, while large hardness (η) is related to small refractive index. It is associated with a higher energy gap and is associated with a

lower refractive index and a lower dielectric constant. Results from calculations show that a smaller bandgap (E_g) implies a higher Fermi level energy, poorer chemical stability, a smaller work function (Φ), and better electrical conductivity. The optical electronegativity ($\Delta\chi^*$) was used to distinguish between different kinds of bonds, and the correlation between lower $\Delta\chi^*$ values and higher refractive indices demonstrated its connection to the HOMO-LUMO energy gap. The presence of substituted halogens in the molecule of norepinephrine, often referred to as NEP, has the ability to bring about alterations in the energy levels of electronic states, and the orbitals of molecules. This is because the molecule contains halogens that have been replaced. Modifications in the physicochemical properties of the EP molecule, including its stability and reactivity, are also seen. According to our ELF data, the group of H atoms have a red patch surrounding them, indicating that there are too many delocalized electrons.

The online version contains supplementary material

Conflict of interests

The author declares that he has no known competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

References

1. Body J.-J., Cryer P. E., Offord K. P., Heath H. Epinephrine is a hypophosphatemic hormone in man. Physiological effects of circulating epinephrine on plasma calcium, magnesium, phosphorus, parathyroid hormone, and calcitonin. *The Journal of Clinical Investigation*. 1983;71(3): 572–578. <https://doi.org/10.1172/JCI110802>
2. Sun Y., Wang Y., Yang Y., Yang M. An electrochemiluminescent sensor for epinephrine detection based on graphitic carbon nitride nanosheet/multi-walled carbon nanotubes nanohybrids. *Chemistry Letters*. 2019;48(3): 215–218. <https://doi.org/10.1246/cl.180893>
3. Sisecioglu M., Gulcin I., Cankaya M., Atasever A., Ozdemir H. The effects of norepinephrine on lactoperoxidase enzyme (LPO). *Scientific Research and Essays*. 2010;5(11): 1351–1356.
4. Kruger L. *Pheroid technology for the transdermal delivery of lidocaine and prilocaine*. North-West University, 2008.
5. Bandyopadhyay P., Karmakar A., Deb J., Sarkar U., Seikh M. M. Non-covalent interactions between epinephrine and nitroaromatic compounds: a DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020;228: 117827. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117827>
6. Gámez-García V., Cortés-Romero C., Palomar-Pardavé M., ... Cuan A. Theoretical study on the chemical stability of adrenalin species. *Revista Mexicana de Física*. 2013;59(1): 135–140.
7. Priya A. M., Azaad B., Biju D. M. A density functional theory investigation on norepinephrine interaction with amino acids and alcohols. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1283: 135305. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135305>
8. Dugas H., Penney C. *Bioorganic chemistry: a chemical approach to enzyme action*. Springer Science & Business Media: 2013.
9. Sanderson R. *Chemical bonds and bonds energy*. Elsevier: 2012; Vol. 21.
10. Silva D. R., Silla J. M., Santos L. A., da Cunha E. F., Freitas M. P. The role of intramolecular interactions on the bioactive conformation of epinephrine. *Molecular Informatics*. 2019;38(6): 1800167. <https://doi.org/10.1002/minf.201800167>
11. Špirtović-Halilović S., Salihović M., Veljović E., Osmanović A., Trifunović S., Završnik D. Chemical reactivity and stability predictions of some coumarins by means of DFT calculations. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*. 2014;43: 57–60.
12. Choudhary V., Bhatt A., Dash D., Sharma N. DFT calculations on molecular structures, HOMO–LUMO study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV) 2-chloridophenylaceto-hydroxamate complexes. *Journal of Computational Chemistry*. 2019;40(27): 2354–2363. <https://doi.org/10.1002/jcc.26012>
13. Soro D., Ekou L., Koné M. G.-R., Ekou T., Ziao N. DFT study of molecular stability and reactivity on some hydroxamic acids: an approach by Hirshfeld population analysis. *European Journal of Engineering and Technology Research*. 2019;4 (2): 45–49. <https://doi.org/10.24018/ejeng.2019.4.2.1121>
14. Khamooshi F., Doraji-Bonjar S., Akinnawo A. S., Ghaznavi H., Salimi-Khorashad A., Khamooshi M. J. Dark classics in chemical neuroscience: comprehensive study on the biochemical mechanisms and clinical implications of opioid analgesics. *Chemical Methodologies*. 2023;7: 964–993. <https://doi.org/10.48309/chemm.2023.414616.1731>
15. Nasih R. L., Hussin V. K., Hamad O. A., Kareem R. O. Theoretical study chlorohydroquinone molecule with substituted lithium via quantum computation approach. *Chemical Research and Technology*. 2024;1: 73–77. <https://doi.org/10.2234/chemrestec.2024.448968.1009>
16. Hamad O., Kareem R. O., Kaygili O., Materials F. Density function theory study of the physicochemical characteristics of 2-nitrophenol. 2023;6(1): 70–76. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1273771>
17. Kareem R. O., Kebiroğlu M. H., Hamad O. A., Kaygili O., Bulut N. Epinephrine compound: unveiling its optical and thermochemical properties via quantum computation methods. *Chemical Review and Letters*. 2023;6: 415–427. <https://doi.org/10.22034/CRL.2023.421325.1253>
18. Hussein Y. T., Azeez Y. H. DFT analysis and in silico exploration of drug-likeness, toxicity prediction, bioactivity score, and chemical reactivity properties of the urolithins. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2023;41(4): 1168–1177. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.2017350>
19. Hussein Y., Yousif A., Ahmed M. I. In silico exploration of pharmacological and molecular descriptor properties of salacinol and its related analogues. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*. 2024;11(1): 279–290. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1246781>
20. Kareem R. O., Kebiroglu H., Hamad O. A. Investigation of electronic and spectroscopic properties of phosphosilicate glass molecule (BioGlass 45S5) and Ti-BioGlass 45S5 by quantum programming. *Journal of Chemistry Letters*. 2024;4(4): 200–210. <https://doi.org/10.22034/jchemlett.2024.416584.1138>
21. Nadr R. B., Abdulrahman B. S., Azeez Y. H., Omer R. A., Kareem R. O. Quantum chemical calculation for synthesis some thiazolidin-4-one derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1308: 138055. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138055>
22. Javed M., Khan M. U., Hussain R., Ahmed S., Ahamad T. J. R. Deciphering the electrochemical sensing capability of novel Ga₁₂As₁₂ nanocluster towards chemical warfare phosgene gas: insights from DFT. *RSC Advances*. 2023;13(41): 28885–28903. <https://doi.org/10.1039/D3RA05086F>
23. Louis H., Etiese D., Unimuke T. O., ... Nfor E. N. Computational design and molecular modeling of the interaction of nicotinic acid hydrazide nickel-based complexes with H₂S gas. *RSC Advances*. 2022;12(47): 30365–30380. <https://doi.org/10.1039/D2RA05456F>
24. Moss T. A relationship between the refractive index and the Infra-Red threshold of sensitivity for photoconductors.

Proceedings of the Physical Society. Section B. 1950;63(3): 167. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/3/302>

25. Ravindra N., Auluck S., Srivastava V. On the penn gap in semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*. 1979;93(2): K155–K160. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220930257>

26. Reddy R., Gopal K. R., Narasimhulu K., ... Kumar M. R. Interrelationship between structural, optical, electronic and elastic properties of materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;473(1-2): 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.037>

27. Kumar V., Singh J. Model for calculating the refractive index of different materials. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2010;48(08): 571–574. Available at: <https://scispace.com/pdf/model-for-calculating-the-refractive-index-of-different-2gqk94u0ae.pdf>

28. Akintemi E. O., Govender K. K., Singh T. A DFT study of the chemical reactivity properties, spectroscopy and bioactivity scores of bioactive flavonols. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2022;1210: 113658. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113658>

29. Omer R. A., Ahmed L. O., Koparir M., Koparir P. Theoretical analysis of the reactivity of chloroquine and hydroxychloroquine. *Indian Journal of Chemistry -Section A (IJCA)*. 2020;59(12). <https://doi.org/10.56042/ijca.v59i12.33714>

30. Rebaz O., Ahmed L., Jwameer H., Koparir P. Structural analysis of epinephrine by combination of density functional theory and Hartree-Fock methods. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*. 2022;9(2): 760–776. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1005202>

31. Kucuk C., Yurdakul S., Özdemir N., Erdem B. Structural and spectroscopic characterization, electronic properties, and biological activity of the 4-(3-methoxyphenyl) piperazin-1-ium 4-(3-methoxyphenyl) piperazine-1-carboxylate monohydrate. *Chemical Papers*. 2023;77(5): 2793–2815. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02667-w>

32. Sharma P., Ranjan P., Chakraborty T. Study of TI-based perovskite materials TiZrX_3 (Z= Ge, Sn, Bi, Sr, X= Cl, Br, I) for application in scintillators: DFT and TD-DFT approach. *Chemical Physics Impact*. 2023;7: 100344. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100344>

33. Shahab H., Husain Y. Theoretical study for chemical reactivity descriptors of tetrathiafulvalene in gas phase and solvent phases based on density functional theory. *Passer Journal of Basic and Applied Sciences*. 2021;3(2): 167–173. <https://doi.org/10.24271/psr.28>

34. Venkatesh G., Sheena Mary Y., Shymamary Y., Palanisamy V., Govindaraju M. Quantum chemical and molecular docking studies of some phenothiazine derivatives. *Journal of Applied Organometallic Chemistry*. 2021;1(3): 148–158. <https://doi.org/10.22034/jaoc.2021.303059.1033>

35. Adole V. A. Computational chemistry approach for the investigation of structural, electronic, chemical and quantum chemical facets of twelve biginelli adducts. *Journal of Applied Organometallic Chemistry*. 2021;1(1): 29–40. <https://doi.org/10.22034/jaoc.2021.278598.1009>

36. Shojaie F. Quantum computations of interactions of most reactive tricyclic antidepressant drug with carbon nanotube, serotonin and norepinephrin. *Chemical Methodologies*. 2020;4(4): 447–466. <https://doi.org/10.33945/SAMI/CHEMM.2020.4.7>

37. Hariharan A., Vadlamudi P. SERS of epinephrine: a computational and experimental study. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1246: 131163. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131163>

38. Yadav T., Sahu R. K., Mukherjee V. Molecular modeling and spectroscopic investigation of a neurotransmitter: epinephrine. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1176: 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.08.077>

39. Reddy R. R., Gopal K. R., Narasimhulu K., ... Ahmed S. Correlation between optical electronegativity and refractive index of ternary chalcopyrites, semiconductors, insulators, oxides and alkali halides. *Optical Materials*. 2008;31(2): 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.010>

40. Naccarato F., Ricci F., Suntivich J., Hautier G., Wirtz L., Rignanese G.-M. Designing materials with high refractive index and wide band gap: a first-principles high-throughput study. *APS March Meeting Abstracts*. 2019, p S19.003. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1809.01132>

41. Kim C., Kim B., Lee S. M., Jo C., Lee Y. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields. *Physical Review B*. 2002;65(16): 165418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165418>

42. Xu P., Cui L., Gao S., Na N., Ebadi A. A theoretical study on sensing properties of in-doped ZnO nanosheet toward acetylene. *Molecular Physics*. 2022;120(5): e2002957. <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.2002957>

43. El-Mageed H. R. A., Ibrahim M. A. A. Elucidating the adsorption and detection of amphetamine drug by pure and doped $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$ and $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}$ nano-cages, a DFT study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;326: 115297. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115297>

44. Lu T., Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2012;33(5): 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>

45. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996;14(1): 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

46. Kareem R. O., Kaygili O., Ates T., ... Ercan I. Experimental and theoretical characterization of Bi-based hydroxyapatites doped with Ce. *Ceramics International*. 2022;48(22): 33440–33454. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.287>

47. Korkmaz A. A., Ahmed L. O., Kareem R. O., ... Ates B. Theoretical and experimental characterization of Sn-based hydroxyapatites doped with Bi. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2022;58(3): 803–815. <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00730-5>

48. İsen F., Kaygili O., Bulut N., ... Ercan F. J., Experimental and theoretical characterization of Dy-doped hydroxyapatites. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2023;59(4): 849–864. <https://doi.org/10.1007/s41779-023-00878-8>

49. Kareem R. O. *Synthesis and characterization of bismuth-based hydroxyapatites doped with cerium*. Thesis for: Masters degree. 2023. Available at: https://www.researchgate.net/publication/368663130_Synthesis_and_Characterization_of_Bismuth-Based_Hydroxyapatites_Doped_with

50. Bulut N., Kaygili O., Hssain A. H., ... Kareem R. O. Mg-dopant effects on band structures of Zn-based

hydroxyapatites: a theoretical study. *Iranian Journal of Science*. 2023;47(5): 1843–1859. <https://doi.org/10.1007/s40995-023-01531-6>

51. Hamad O. A., Kareem R. O., Azeez Y. H., Kebiroğlu, M. H., Omer R. A., Zebari O. I. H. Quantum computing analysis of naphthalene compound: electronic structure, optical, and thermochemical approaches using DFT and HF. *Journal of Applied Organometallic Chemistry*. 2024;4(2): 100–118. <https://doi.org/10.48309/jaoc.2024.444132.1167>

Information about the author

Rebaz Obaid Kareem, M.Sc in General Physics, Lecturer at the Department of Physics, Faculty of Science, Physics Department, Halabja University (Kurdistan Region, Iraq).

<https://orcid.org/0000-0001-6273-1309>

rebaz.kareem@uoh.edu.iq

Received 06.10.2024; approved after reviewing 15.11.2024; accepted for publication 16.12.2024; published online 25.06.2025.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911:53.092

Научная специальность ВАК - 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

Влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектрических перовскитов

Д. В. Кузенко✉

ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон»,
ул. Бакинских Комиссаров, 17а, Донецк 283049, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В статье поставлена задача установить закономерности влияния внешних воздействий (тепловых и электрических) на активацию доменных границ в сегнетоэлектрических материалах кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита, которые имеют широкое применение в устройствах электронной техники. Одной из проблем при этом является устойчивость доменных границ по отношению к внешним воздействиям. Исходя из этого, целью статьи является определение энергии активации необратимого движения доменных границ при переключении поляризации сегнетоэлектрика электрическим полем в широком интервале температур.

Экспериментальная часть: Определено значение критической энергии W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика в различных тепловых условиях. Для этого проведен анализ петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ образцов, полученных при различных температурах. В качестве объектов исследования выбраны сегнетоэлектрические материалы со структурой перовскита кислородно-октаэдрического типа: сверхрешетка $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$, пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$, керамика $(\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ и керамика $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$.

Выводы: Определены температурные зависимости критической энергии W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика. Обосновано предположение, что энергия W_{\max} имеет смысл энергии активации доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении поляризации электрическим полем, необходимой для необратимого изменения его доменной структуры. Установлено, что критическая энергия W_{\max} снижается по линейному закону с ростом температуры в широком интервале температур, лежащем ниже точки Кюри. Полученные результаты имеют научную и практическую ценность, т. к. позволяют определять условия устойчивости доменной структуры сегнетоэлектрика к внешним воздействиям и расширяют возможности применения метода Сойера–Тауэра для определения энергий активации необратимого изменения доменной сегнетоэлектрической структуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические перовскиты, доменные границы, петля диэлектрического гистерезиса, энергия активации, переполяризация, цирконат бария, титанат бария, цирконат-титанат свинца, магнониобат свинца

Источник финансирования: Исследование является частью выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах» (FREU-2023-0001).

Для цитирования: Кузенко Д. В. Влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектрических перовскитов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 251–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

For citation: Kuzenko D. V. Influence of external influences on the activation of domain walls of ferroelectric perovskites. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 251–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

✉ Кузенко Данил Владимирович, e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru
© Кузенко Д. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Для практических применений в электронной технике и фундаментальных исследований в физике и химии твердого тела особый интерес представляют сегнетоэлектрические перовскиты – неорганические кристаллические материалы, структура которых содержит внутренние поверхности раздела фаз с различным направлением вектора электрического поляризации – доменные границы. Наличие доменных границ для сегнетоэлектриков определяет особо большие значения относительной диэлектрической проницаемости (10^3 – 10^4), а также дает вклад в диэлектрические потери.

Изучение доменных структур возможно прямыми (микроскопия) и косвенными методами (диэлектрическая спектроскопия). Применение последнего позволяет по зависимостям комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика от величины внешних воздействий (температура, давление, электрическое поле) определять условия стабильности и активации его доменной структуры, а также оценивать значения энергии активации доменных границ [1]. Другим методом непрямого исследования доменной структуры является измерение петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ при различных внешних воздействиях (температурных, механических, электрических). Определение энергии доменных стенок возможно также и из первых принципов, что сделано авторами работы [2] для оценки структуры и энергии нескольких типов доменных границ для двух прототипных тетрагональных сегнетоэлектрических перовскитов: PbTiO_3 и BaTiO_3 , включая зарядно-нейтральные 90° доменные границы типа Изинга и Изинга–Блоха, а также 180° доменные стенки различной ориентации.

Так как реальные сегнетоэлектрики содержат различные дефекты структуры, то процесс зарождения и движения доменных границ происходит при взаимодействии со «стопорной» системой дефектов его кристаллической структуры [3], что сказывается на подвижности доменных границ при их взаимодействии с дефектами решетки [4]. Хотя зарождение и рост сегнетоэлектрического домена обратной поляризации управляется внешним электрическим полем, на этот процесс оказывает влияние и термическая активация [5]. Таким образом, анализ температурной эволюции петель диэлектрического гистерезиса позволяет получить данные о энергии взаимодействия доменной и дефект-

ной структур и характере ее изменения с температурой.

Несмотря на многочисленные исследования сегнетоэлектрических перовскитов и сегодня проводятся работы по изучению структуры доменов, доменных стенок и дефектов в этих материалах, а также эволюции этих структур под действием электрических полей [6]. Обнаружено, что существенную роль в стабильности доменной структуры перовскитов играют точечные дефекты кристаллической решетки, в частности, кислородные вакансии. Для сегнетоэлектрика BaTiO_3 энергия активации движения таких вакансий имеет значение 0.91 эВ [7].

Дислокации в сегнетоэлектриках также вызывают закрепление доменных стенок и зарождение сегнетоэлектрических доменов, что существенно влияет на электромеханические свойства сегнетоэлектриков. Так, например, для определения роли дислокаций в сегнетоэлектриках методом конечных элементов проведен анализ движущей силы доменных стенок и их взаимодействия с дислокациями [8]. И установлено, что игольчатый домен, зародившийся из ядра дислокации, вызывает закрепление доменных границ, а взаимодействие доменной стенки с игольчатым доменом приводит к нелинейной зависимости критического электрического поля, необходимого для прорыва доменных границ через дислокации, от вектора Бюргерса [8].

Исходя из этого, представляется актуальным исследовать влияние внешних воздействий на активацию доменных границ сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Для этого в работе проанализированы и обобщены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ нескольких сегнетоэлектрических перовскитов при различных температурах [9–12] из которых определены энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем в различных температурных и электрических условиях.

2. Методическая часть

Для определения критической энергии, необходимой для необратимого изменения доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении его поляризации электрическим полем, в этой статье на основе наших предыдущих исследований [13, 14] анализируется зависимость $W(E)$, полученная из данных по измерению сегнетоэлектрического гистерезиса $P(E)$ согласно формуле:

$$W = -P \cdot E, \quad (1)$$

где P – значение поляризации сегнетоэлектрика, соответствующее электрическому полю E , определенное из петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$.

Зависимости $P(E)$ для нескольких сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита в виде пленок, керамики, монокристаллов, сверхрешетки получены при различных температурах. Для этого использованы экспериментальные данные, представленные в работах [9–12], а именно:

1) Сегнетоэлектрическая сверхрешетка (многослойная структура эпитаксиальных слоев) цирконата бария/титаната бария $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ (BZ/BT) с сопоставимыми размерами элементарных ячеек состоит из 32 повторяющихся слоев BZ и BT с толщиной отдельных слоев BZ – 6.65 нм, а слоев BT – 6.67 нм, нанесенных методом импульсного лазерного осаждения на подложку из монокристаллического MgO. Для исследования петель диэлектрического гистерезиса при температурах 523, 633, 658 К использовалась модифицированная схема Сойлера-Тауэра с компенсацией проводимости и частотой внешнего электрического поля 10 кГц [9].

2) Пленки цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ получены спеканием и кристаллизацией прекурсора гель-раствора при 923 К в течение 10 мин. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ получены на частоте электрического поля 100 Гц в интервале температур 293–343 К [10].

3) К е р а м и к а $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ (модифицированная керамика магнониобата-цирконата-титаната свинца PMN–PZT) была приготовлена традиционным методом твердофазной реакции при температуре спекания 1533 К. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ были получены на частоте 1 Гц в диапазоне температур от 298 до 433 К [11].

4) Керамические образцы модифицированной керамики цирконата-титаната свинца PZT $(\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3)$ приготовлены методом твердофазной реакции при температуре спекания 1343 К. Петли гистерезиса поляризации $P(E)$ измерялись с помощью схемы Сойлера-Тауэра в диапазоне температур от 300 до 433 К с частотой 1 Гц [12].

3. Результаты и обсуждение

Форма петли диэлектрического гистерезиса во многом определяется доменной структурой

сегнетоэлектрика. И, как отмечено Смоленским и соавторами [15], изменение направления спонтанной поляризации происходит при переключении поляризации не скачком во всем домене, а путем движения доменных стенок. Доменные стенки закреплены на центрах пиннинга, которыми в реальных кристаллах являются различные дефекты кристаллической решетки, с которыми доменные стенки взаимодействуют при своем движении [16]. В слабом периодическом электрическом поле доменные стенки совершают обратимые колебания относительно стационарного положения. Если величина электрического поля превысит некоторое критическое значение E_{cr} , которое меньше коэрцитивного поля E_c , то происходит отрыв доменных границ от стопоров, вследствие чего их движение примет необратимый характер. Электрическое поле E_{cr} характеризуется тем, что его воздействие на сегнетоэлектрик приводит к изменению формы отдельных линий рентгенограммы, что является проявлением изменения доменной структуры сегнетоэлектрика [13]. Значение критического поля E_{cr} можно также определить из зависимости $P(E)$ [14]. Для этого необходимо определить полевую зависимость $W(E)$ энергии W из формулы (1). В феноменологической теории сегнетоэлектриков выражение (1) является дополнительной энергией в полном термодинамическом потенциале во внешнем электрическом поле:

$$\Phi = U - T \cdot S + p \cdot V - P \cdot E, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия, T, p, V – термодинамические параметры (температура, давление и объём), S – энтропия, P – поляризация сегнетоэлектрика в электрическом поле E [15].

Поляризация сегнетоэлектриков обусловлена действием нескольких механизмов [17], однако основной вклад дает доменный механизм поляризации. Поэтому в дальнейшем вкладом других механизмов поляризации будем пренебрегать.

Процесс переключения поляризации может сопровождаться либо ростом существующих доменов, вектор поляризации в которых противоположен приложенному полю, посредством движения доменных стенок, либо зарождением и ростом новых доменов с противоположным направлением вектора поляризации [15]. В условиях постоянства термодинамических параметров T, p, V изменение полного термодинамического потенциала во внешнем электрическом поле будет обусловлено процессами переключения поляризации. При этом спонтанная поляризация

в пределах каждого из доменов остается постоянной, а основной вклад в макроскопическую поляризацию сегнетоэлектрика обуславливает перестройка его доменной структуры, которая во многом и определяет параметры сегнетоэлектрического гистерезиса. Исходя из этих соображений, величина W преимущественно определяется энергией взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем. На примере классического сегнетоэлектрика BaTiO_3 (керамического и монокристаллического) на рис. 1 показана зависимость $P(E)$, взятая из монографии [18], и зависимость $W(E)$, полученная в данной работе. При этом на зависимости $W(E)$ выделяются две максимальные точки $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$, соответствующие внешним критическим электрическим полям $-E_{cr}$ и E_{cr} . Как было отмечено выше, в критическом поле E_{cr} происходит перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика [13, 14]. Это означает, что энергия W_{\max} является критической энергией взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем, при которой начинаются необратимые изменения доменной структуры сегнетоэлектрика при внешнем электрическом воздействии на него. В этой работе размерность энергии W определена в джоулях на один моль вещества (Дж/моль), исходя из того, что размерности поляризации P – Кл/см² и напряженности электрического поля E – В/см. Переход размерности энергии W от Дж/см³ к Дж/моль происходит путем умножения на молярный объем

V_m ($V_m = M/\rho$, где M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность, г/см³).

В данной статье проведен анализ зависимостей $W(E)$, полученных из экспериментальных зависимостей $P(E)$ сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита, измеренных при различных температурах [9–12].

Для сегнетоэлектрической сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ [9] зависимости энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем $W(E)$ при температурах 523, 633 и 658 К показаны на рис. 2. При этом зависимость $W_{\max}(T)$ аппроксимируется линейной зависимостью при температурах на 20 К ниже температуры Кюри:

$$W_{\max} = -a_T \cdot T + b_T \quad (3)$$

где a_T и b_T – коэффициенты, T – температура. Для $W_{\max-}$: $a_T \approx 0.07$ Дж/моль·К, $b_T \approx 48.6$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \approx 0.24$ Дж/моль·К, $b_T \approx 158.9$ Дж/моль.

Причиной различных значений $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$ при $T = 523$ К для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ (рис. 2б) является асимметрия петли диэлектрического гистерезиса, возникшая из-за наличия внутреннего электрического поля в образце.

Анализируя зависимость максимальных значений токов переключения от напряженности приложенного поля, Сидоркин А. С. с соавторами [9] установили, что полная кривая переключения имеет два участка. Начальный, так называемый «активационный» участок или участок «слабых» полей, где указанная зависимость тока

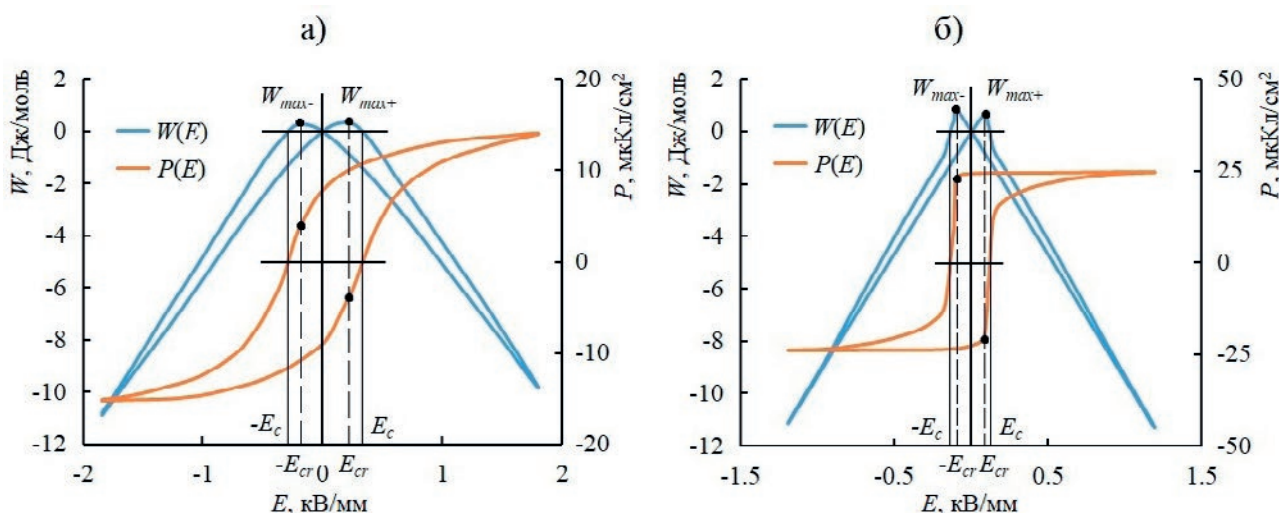


Рис. 1. Полевая зависимость энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем $W(E)$ и петля диэлектрического гистерезиса $P(E)$ сегнетоэлектрика BaTiO_3 в виде керамики (а) и виде монокристалла (б). E_c – коэрцитивное поле, E_{cr} – критическое поле. Из экспериментальных данных $P(E)$ [18]

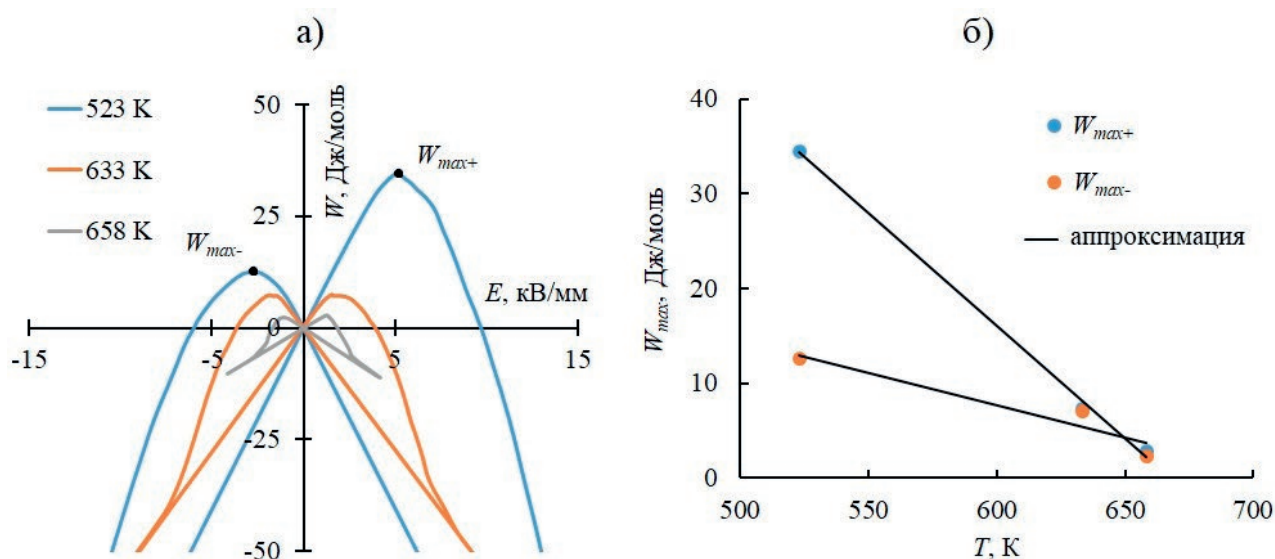


Рис. 2. Зависимости $W(E)$ для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [9]

переключения от приложенного поля близка к экспоненциальной, и последующий линейный участок, то есть участок «сильных» полей, или участок «скольжения», где зависимость максимального тока переключения пропорциональна полю $i_{\max} \approx \mu P E s / d$ (P – поляризация, μ – подвижность доменных стенок, s – площадь верхнего электрода, d – толщина образца). Граница между областями активационного и неактивационного режимов переключения, так называемое пороговое или критическое поле E_{th} , определяемое токами переключения как поле, соответствующее переходу экспоненциальной зависимости в линейную, примерно соответствует коэрцитивному полю, определяемому петлей диэлектрического гистерезиса [9].

Результаты нашей работы позволяют предположить, что критическое поле E_{th} , определенное авторами [9], будет соответствовать максимальному значению энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем W_{\max} (рис. 2а) и соответствующему ему критическому полю E_{cr} (рис. 1). Тогда уменьшение по линейному закону (3) значения энергии W_{\max} с ростом температуры T можно связать с ростом подвижности доменных стенок μ вследствие снижения энергии активации движения доменных стенок, которое обусловлено ослаблением взаимодействия доменных стенок с кристаллической решеткой и дефектным окружением, а также уменьшением спонтанной поляризации по мере приближения к температуре Кюри T_c . При переключении поляризации

образца также происходит зарождение доменов противоположного знака, причем преимущественно на границах раздела (границах зерен, поверхности образца). Но их последующий рост также определяется подвижностью доменных стенок, что преимущественно и обуславливает процесс переключения поляризации.

Для пленочных образцов $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ [10] зависимости $W(E)$ в интервале температур 293–343 К показаны на рис. 3а. В этом случае зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$, представленные на рис. 3б, также удовлетворительно аппроксимируются соотношением (3). Для $W_{\max-}$: $a_T \approx 0.29$ Дж/моль·К, $b_T \approx 134.9$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \approx 0.19$ Дж/моль·К, $b_T \approx 98.1$ Дж/моль.

Зависимости $W(E)$ для керамики $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$, построенные по данным работы [11], показаны на рис. 4а, а зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$, которые практически совпадают, изображены на рис. 4б. На них можно выделить два участка. Первый соответствует интервалу температур 298–409 К; а второй – 409–433 К. На обоих участках зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ близки к линейным и могут быть аппроксимированы выражением (3). Наилучшей аппроксимации соответствуют следующие параметры. На первом участке: $a_T \approx 0.04$ Дж/моль·К, $b_T \approx 15.7$ Дж/моль. На втором участке: $a_T \approx 0.003$ Дж/моль·К, $b_T \approx 1.2$ Дж/моль.

Как видно из рис. 4б, зависимости $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ имеют два линейных участка, переход между которыми происходит при температуре 409 К. Авторами статьи [11] определено, что на-

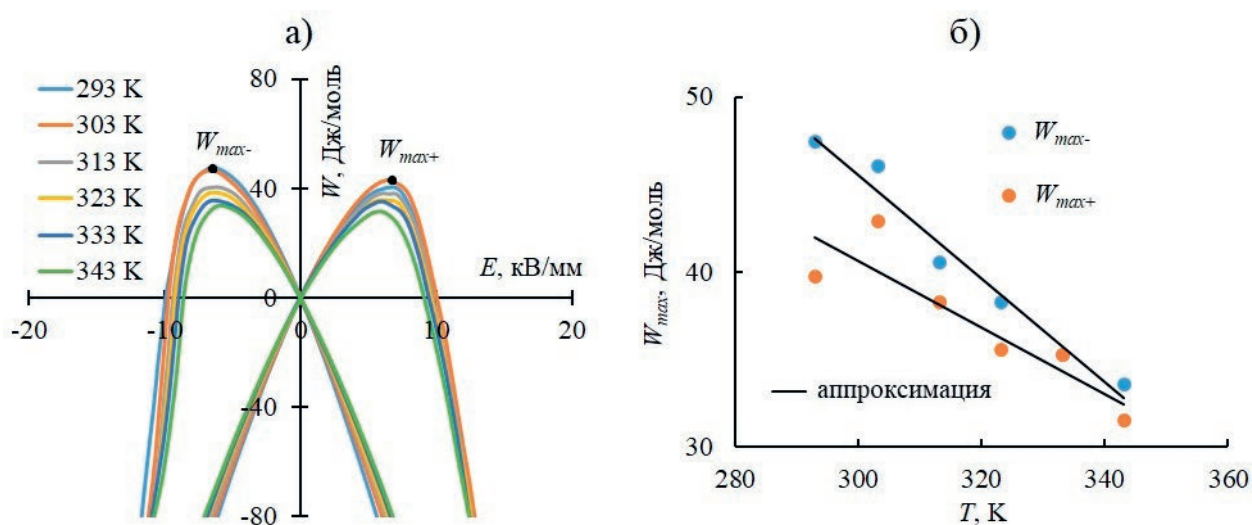


Рис. 3. Зависимости $W(E)$ тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [10]

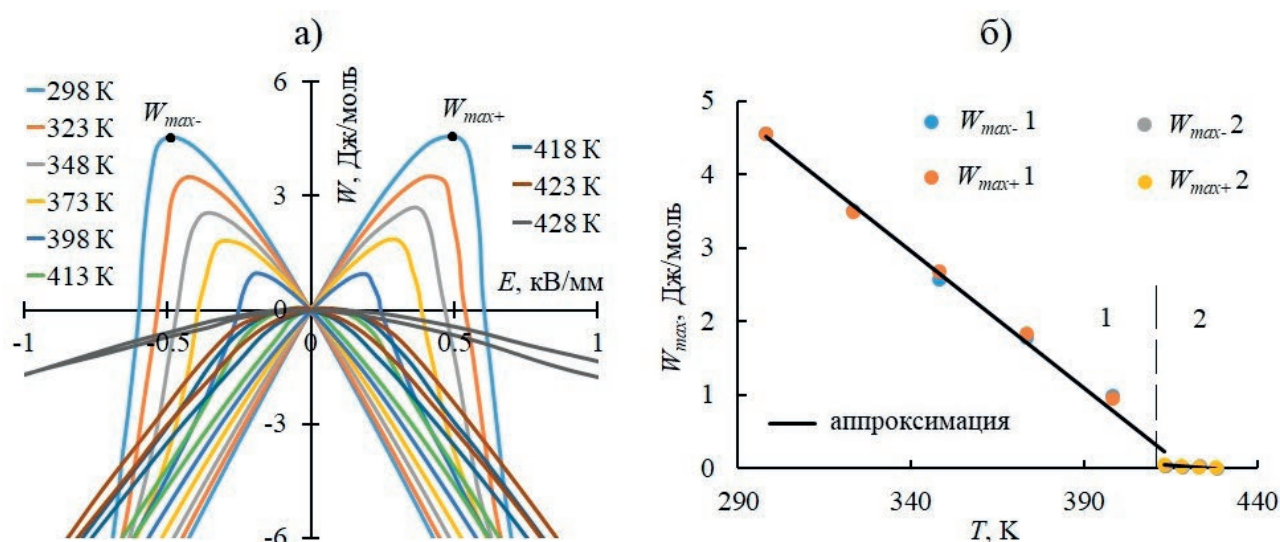


Рис. 4. Зависимости $W(E)$ керамики $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [11]

чина с этой температуры гистерезисная зависимость $P(E)$ имеет вид двойной петли. Эта температура практически совпадает с температурой T_{nr} (нижний индекс «nr» обозначает переход из нормального в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние при $T_{nr} = 409 \text{ K}$ [11]), при которой сегнетоэлектрические макродомены распадаются на микродомены – полярные микрообласти, присущие сегнетоэлектрикам-релаксорам. Такой процесс является характерным для релаксорных сегнетоэлектриков [19, 20]. Вопросы образования различных типов доменных структур

в этих материалах и влияния на них внешних воздействий в настоящее время является актуальной задачей и требует дальнейших исследований [21, 22].

Как отмечено выше, в области температур 298–409 K (участок 1 на рис. 4б) гистерезисная зависимость $P(E)$ имеет вид присущий классическим сегнетоэлектрикам. Можно предположить, что ниже температуры 409 K переключение поляризации в керамике $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$ происходит по общим для сегнетоэлектриков законам.

Тогда величина W_{\max} также будет иметь смысл энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с электрическим полем. При переходе исследуемого образца в релаксорное состояние в области температур 409–433 К (участок 2 на рис. 4б), соответствующих размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу первого рода [15], часть энергии электрического поля затрачивается на индуцирование полярного состояния, о чем свидетельствуют двойные петли диэлектрического гистерезиса, и величина W_{\max} теряет смысл энергии взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с электрическим полем.

Анализ зависимостей $W_{\max+}(T)$ и $W_{\max-}(T)$ (рис. 5), полученных из петель диэлектрического гистерезиса для керамики $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ [12], показал, что они могут быть удовлетворительно аппроксимированы формулой (3). Для $W_{\max-}$: $a_T \sim 0.019$ Дж/моль·К, $b_T \gg 8.7$ Дж/моль. Для $W_{\max+}$: $a_T \sim 0.021$ Дж/моль·К, $b_T \sim 9.5$ Дж/моль.

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что значения $W_{\max-}$ и $W_{\max+}$ для образцов одного состава могут как отличаться друг от друга (рис. 2б, рис. 3б), так и практически совпадать (рис. 4б, рис. 5б). Как отмечено выше, для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ такое отличие объясняется асимметрией петли диэлектрического гистерезиса в результате наличия внутреннего поля межслоевой поляризации. Для тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ эта асимметрия свидетельствует о наличии в ней внутреннего смещающего поля [23]. В случае же керамических объемных

образцов такая асимметрия отсутствует (рис. 4б) или незначительна (рис. 5б).

Другой вопрос, который заслуживает внимания, это причина различных значений W_{\max} и разной скорости их убывания a_T с повышением температуры для разных материалов. Так, для сверхрешетки $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ и тонких пленок $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ значения W_{\max} достигают 30–50 Дж/моль, а $a_T \sim 0.2\text{--}0.3$ Дж/моль·К. В тоже время для исследованных образцов модифицированных керамик PZT и PMN–PZT W_{\max} и a_T имеют значения на порядок меньшие: $W_{\max} = 3\text{--}5$ Дж/моль и $a_T = 0.02\text{--}0.03$ Дж/моль·К. По-видимому, это связано с тем, что значение коэрцитивного поля для тонкопленочных и объемных образцов также различаются на порядок ($E_c \sim 10$ кВ/мм и $E_c \sim 1$ кВ/мм соответственно), в то время как значения спонтанных поляризации для четырех анализируемых образцов различаются не столь существенно и находятся в пределах значений от 20 до 35 мкКл/см² согласно данным [9–12].

Стоит отметить, что рост величины коэрцитивного поля с уменьшением толщины сегнетоэлектрических образцов является экспериментально установленным фактом [24]. А причина такой зависимости находит объяснение в модели поверхностного закрепления доменных стенок и зародышеобразования вблизи электродов [25].

4. Выводы

На основе анализа петель сегнетоэлектрического гистерезиса $P(E)$ определены значения

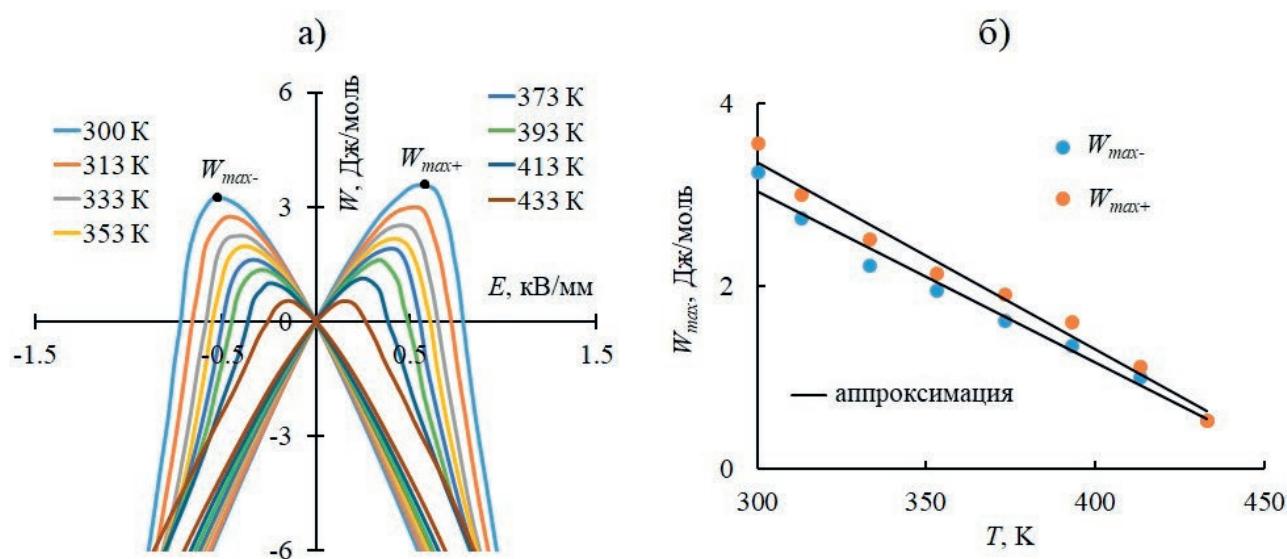


Рис. 5. Зависимости $W(E)$ керамики $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ при различных температурах (а) и температурные зависимости $W_{\max+}$ и $W_{\max-}$ (б), полученные с использованием экспериментальных данных из работы [12]

критических энергий W_{\max} взаимодействия сегнетоэлектрических доменов с внешним электрическим полем при различных температурах. В ходе работы выдвинуто обоснованное предположение, что критическая энергия W_{\max} имеет физический смысл энергии активации доменной структуры сегнетоэлектрика при переключении поляризации электрическим полем, необходимой для необратимого изменения его доменной структуры. Установлено, что в условиях полного переключения сегнетоэлектрической поляризации критическая энергия W_{\max} снижается по близкому к линейному закону с ростом температуры от 300 К до температуры, лежащей несколько ниже точки Кюри. Полученные результаты имеют научную и практическую ценность, т. к. позволяют определять условия устойчивости доменной структуры сегнетоэлектрика к внешним условиям и расширяют возможности применения метода Сойера – Тауэра для определения энергий активации необратимого изменения доменной сегнетоэлектрической структуры.

Заявленный вклад автора

Автор самостоятельно провел все работы по подготовке публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Kuzenko D. V. Temperature-activation mechanism of the temperature dependence of the dielectric constant of ferroelectric ceramics PZT. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2022;12(3): 2250010. <https://doi.org/10.1142/S2010135X22500102>
2. Zhang X., Wang B., Ji Y., ... Nan C.-W. First-principles calculations of domain wall energies of prototypical ferroelectric perovskites. *Acta Materialia*. 2023;242: 118351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118351>
3. Gridnev S. A., Popov I. I. Kinetics of phase transformation at the Curie point of ferroelectric ceramic $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*. 2020;561(1): 127–134. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1736925>
4. Сидоркин А. С., Нестеренко Л. П., Сидоркин А. А., Матвеев Н. Н. Влияние толщины образца на подвижность доменных стенок в тонких пленках цирконата-титаната свинца и титаната свинца. *Известия РАН. Серия физическая*. 2013;77(8): 1145–1147. <https://doi.org/10.7868/S0367676513080383>
5. Durdiev D., Zaiser M., Wendler F., ... Uranagase M. Determining thermal activation parameters for ferroelectric domain nucleation in BaTiO_3 from molecular dynamics simulations. *Applied Physics Letters*. 2024;124: 132901. <https://doi.org/10.1063/5.0187476>
6. Pramanick A., Prewitt A. D., Forrester J. S., Jones J. L. Domains, domain walls and defects in perovskite ferroelectric oxides: a review of present understanding and recent contributions. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2012;37(4): 243–275. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.686891>
7. Warren W. L., Vanheusden K., Dimos D., Pike G. E., Tuttle B. A. Oxygen vacancy motion in perovskite oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996;79(2): 536–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08162.x>
8. Zhou X., Liu Z., Xu B.-X. Influence of dislocations on domain walls in perovskite ferroelectrics: phase-field simulation and driving force calculation. *International Journal of Solids and Structures*. 2022;238: 111391. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.111391>
9. Sidorkin A. S., Nesterenko L. P., Gagou Y., ... Popravko N. G. Repolarization of ferroelectric superlattices $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$. *Scientific Reports*. 2019;9: 18948. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55475-2>
10. Chen X., Qiao X., Zhang L., ... Geng W. Temperature dependence of ferroelectricity and domain switching behavior in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ferroelectric thin films. *Ceramics International*. 2019;45: 18030–18036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.022>
11. Du G., Liang R., Wang L., ... Dong X. Temperature-dependent ferroelectric dynamic hysteresis properties of modified PMN-PZT relaxor ceramics. *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. 2013;7(6): 438–442. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307138>
12. Wen B., Zhang Y., Liu X., Ma L., Wang X. Temperature-dependent ferroelectric hysteresis properties of modified lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Materials Science*. 2012;47(10): 4299–4304. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6280-y>
13. Ishchuk V. M., Kuzenko D. V. F-centers mechanism of long-term relaxation in lead zirconate-titanate based piezoelectric ceramics. 2. After-field relaxation. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2016;6(3): 1650019. <https://doi.org/10.1142/S2010135X16500193>
14. Kuzenko D. V., Bazhin A. I., Spiridonov N. A. Energy approach to the dependence of the parameters of ferroelectric ceramics $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ on a DC electric field. *Ferroelectrics*. 2021;573(1): 76–86. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1890465>
15. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исапов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л.: Наука. Ленинградское отделение; 1971. 476 с.
16. Сидоркин А. С. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*. М.: Физматлит; 2000. 239 с.
17. Yan H., Inam F., Viola G., ... Reece M. J. The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2011;1(1): 107–118 <https://doi.org/10.1142/S2010135X11000148>
18. Jaffe B., Cook W. R. Jr., Jaffe H. *Piezoelectric ceramics*. London and New York: Academic Press; 1971. 328 p.

19. Zhang L. L., Huang Y. N. Theory of relaxor-ferroelectricity. *Scientific Reports*. 2020;10: 5060. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61911-5>
20. Carreras-Casas C., García-Zaldívar O., Peláiz-Barranco A., González-Abreu Y., Calderón-Piñar F., Guerra J. D. S. Relaxor ferroelectric behavior: An approach considering both the dipolar and electrical conductivity contributions. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2021;11(3): 2140008. <https://doi.org/10.1142/S2010135X21400087>
21. Sun E., Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in Materials Science*. 2014;65: 124–210. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006>
22. Ushakov A. D., Hu Q., Liu X., Xu Z., Wei X., Shur V. Y. Domain structure evolution during alternating current poling and its influence on the piezoelectric properties in [001]-cut rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals. *Applied Physics Letters*. 2021;118(23): 232901. <https://doi.org/10.1063/5.0055127>
23. Misirlioglu I. B., Okatan M. B., Alpay S. P. Asymmetric hysteresis loops and smearing of the dielectric anomaly at the transition temperature due to space charges in ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*. 2010;108(3): 034105. <https://doi.org/10.1063/1.3457348>
24. Сидоркин А. С., Нестеренко Л. П., Рябцев С. В., Сидоркин А. А. Частотная зависимость коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения в тонких сегнетоэлектрических пленках. *Физика твердого тела*. 2009;51(7): 1277–1279. EDN: RCRPET. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2287>
25. Tagantsev A. K. Size effects in polarization switching in ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 1997;16: 237–244. <https://doi.org/10.1080/10584589708013046>

Информация об авторах

Кузенко Данил Владимирович, к. ф.-м. н., заведующий отделом функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон» (Донецк, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3295-9075>
danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024; одобрена после рецензирования 19.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 615.453.4.014.6

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12803>

Моделирование процесса высвобождения дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-6000 методом молекулярной динамики

Ю. А. Полковникова✉, У. А. Тульская, В. Н. Семенов, А. И. Сливкин

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

Аннотация

Цель статьи: Дезлоратадин – лекарственный препарат с доказанной антигистаминной активностью, в настоящее время на фармацевтическом рынке представлен только в лекарственных формах: таблетки, раствор и сироп. Существенным фактором, ограничивающим разработку новых лекарственных средств дезлоратадина, выступает его низкая растворимость в воде. Актуальным направлением фармацевтической технологии в связи с этим являются исследования по созданию лекарственных форм дезлоратадина, направленные на повышение его растворимости в воде. В настоящее время перспективным направлением в фармацевтической технологии при разработке состава лекарственного средства является применение компьютерного моделирования. Использование метода моделирования молекулярной динамики весьма актуально при разработке твердых дисперсий лекарственных средств. Целью данного исследования было проведение моделирования молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-6000 (соотношение дезлоратадин: полимер 1:1, 1:2, 1:5) в среду растворения.

Экспериментальная часть: Моделирование высвобождения дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-6000 проведено методом молекулярной динамики (программа Gromacs 2023, силовое поле Amber 99). Проведены расчеты энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия дезлоратадина с полиэтиленгликолем-6000 и с водой; доля молекул дезлоратадина, потерявших связь с полиэтиленгликолем-6000. Установлено, что средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с полиэтиленгликолем-6000 уменьшается по мере уменьшения содержания дезлоратадина в сплаве, в то время как энергия взаимодействия с водой увеличивается.

Выводы: Проведенные исследования высвобождения дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-6000 методом молекулярной динамики показали, что наибольшая степень высвобождения дезлоратадина была достигнута при соотношениях 1:1 ($5.47 \pm 1.11\%$), 1:2 ($5.39 \pm 0.51\%$), наименьшая – при соотношении 1:5 ($3.03 \pm 0.00\%$). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования твердых дисперсий «дезлоратадин – полиэтиленгликоль-6000» (соотношение 1:1).

Ключевые слова: моделирование, высвобождение, дезлоратадин, полиэтиленгликоль-6000, 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., Тульская У. А., Семенов В. Н., Сливкин А. И. Моделирование процесса высвобождения дезлоратадина из сплавов с полиэтиленгликолем-6000 методом молекулярной динамики *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 260–266. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12803>

For citation: Polkovnikova Yu. A., Tulskaia U., Semenov V. N., Slivkin A. I. Simulation of the process of release of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-6000 by the method of molecular dynamics. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 260–266. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12803>

✉ Полковникова Юлия Александровна, e-mail: juli-polk@mail.ru

© Полковникова Ю. А., Тульская У. А., Сливкин А. И., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Дезлоратадин, антагонист гистаминовых H1-рецепторов, имеет доказанную безопасную и эффективную неседативную антигистаминную активность, находит применение при аллергическом рините, аллергической астме и крапивнице [1, 2]. На фармацевтическом рынке дезлоратадин представлен в следующих лекарственных формах: таблетки, покрытые пленочной оболочкой, раствор и сироп. Существенным фактором, ограничивающим применение дезлоратадина, является его крайне низкая растворимость в воде, которая в значительной мере снижает терапевтический эффект фармацевтических субстанций из лекарственных форм [3, 4].

В нескольких исследованиях были предприняты попытки улучшить растворимость дезлоратадина путем комплексного включения дезлоратадина с β -циклодекстрином в растворе [5].

В настоящее время для повышения растворимости и скорости растворения плохо растворимых в воде фармацевтических субстанций применяются различные подходы, такие как образование солей, солюбилизация сорастворителями, уменьшение размера частиц или приготовление твердых дисперсий. Перспективным и актуальным направлением в фармацевтической науке представляет получение твердых дисперсий [6]. Аморфные твердые дисперсии представляют собой однофазные аморфные системы, в которых молекулы лекарственных средств молекулярно диспергированы (растворены) в полимерной матрице [7]. Получение твердых дисперсий является наиболее перспективным методом для повышения растворимости, поскольку он преодолевает ограничения указанных выше подходов, например, необходимость использования органических растворителей [8].

К классу полимерных носителей, широко используемых в технологии твердых дисперсий, относятся полиэтиленгликоли (ПЭГ) различной молекулярной массы [9,10]. В частности, ПЭГ-6000 использован в качестве носителя для увеличения скорости растворения таких плохо растворимых в воде препаратов, как такролимус, диклофенак, итраконазол и рофекоксиб [11–14]. Проведенный анализ литературы не выявил информации о применении ПЭГ в качестве полимеров-носителей для получения твердых дисперсий с дезлоратадином с целью повышения его растворимости в воде при создании лекарственных форм. Таким образом, разработка пероральной капсулированной ле-

карственной формы с дезлоратадином с повышенной биодоступностью расширит номенклатуру антигистаминных лекарственных препаратов, что, несомненно, является актуальной задачей развития современного фармацевтического рынка.

Перспективным направлением в фармацевтической технологии является получение и исследование твердых дисперсий с ПЭГ-6000, в том числе и методом молекулярной динамики [15]. 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 комплекссообразование.

Цель работы – проведение моделирования молекулярной динамики высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПЭГ-6000 (соотношение дезлоратадин: полимер 1:1, 1:2, 1:5) в среде растворения.

2. Экспериментальная часть

Моделирование высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПЭГ-6000 проведено методом молекулярной динамики (программа Gromacs 2023 [16], силовое поле Amber 99). Молекулы дезлоратадина, пространственные структуры мономеров построены в программе HyperChem. Сборка полимерных цепей, параметризация силового поля для молекул компонентов моделируемых систем проведена с использованием программы ParmEd [17–19].

Молекулы ПЭГ (рисунок 1) длиной 136 мономеров с молярной массой 6,009, а также молекулы дезлоратадина в форме катиона и ионы Cl^- были включены в состав моделируемых систем (рисунок 2).

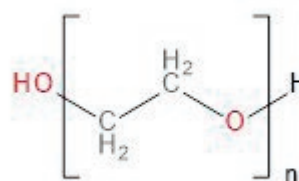


Рис. 1. Структура молекулы ПЭГ

На первом этапе работы были построены модели сплавов дезлоратадина с ПЭГ-6000. С использованием периодических граничных условий по всем осям координат производилась подготовка моделей сплавов дезлоратадина с

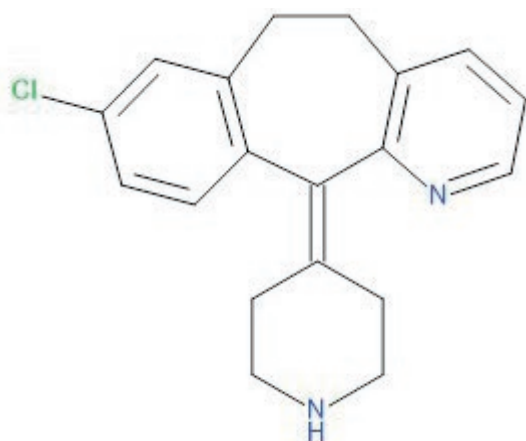


Рис. 2. Химическая структура молекулы дезлоратадина

ПЭГ-6000 путем моделирования молекулярной динамики [20, 21].

Проведен расчет энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (ЭВДВВ) дезлоратадина с ПЭГ-6000 и с водой; доля молекул дезлоратадина, потерявших связь с ПЭГ-6000. Молекула дезлоратадина считалась высвободившейся в воду при условии отсутствия её связывания с полимером и наличия связывания с водой.

3. Результаты и обсуждение

Приступая к обсуждению полученных в результате моделирования результатов, необходимо представить те возможные физико-химические взаимодействия, которые будут происходить при поглощении и при десорбции дезлоратадина полимером. При этом следует отметить, что мы имеем дело с гетерогенной системой, в которой полимер в полимерной (полиэтиленовой) матрице содержит полярные –ОН-группы, не обладающие ионообменными свойствами. Дезлоратадин при поглощении ПЭГ-6000 вступает в реакцию в виде двухзарядного катиона. Следовательно, поглощение дезлоратадина ПЭГ будет обусловлено образованием дисперсионных, индукционных и водородных связей (с участием молекулы воды, как активного реагента).

Этим и был обусловлен состав моделируемых систем (табл. 1).

Высвобождение дезлоратадина из сплава с ПЭГ-6000 1:1 происходит частично, при этом наблюдается образование ассоциатов молекул дезлоратадина в водной среде. Процент высвобождения дезлоратадина в течение первых 20 нс составляет 8 % (рис. 3), при этом ΔE в энергиях взаимодействия «Дезлоратадин – ПЭГ-6000» и «Дезлоратадин – Вода» достигает – 70; –40 кДж/моль (рис. 4), и наблюдаются четкие переходы дезлоратадина в растворитель в отдельные временные промежутки.

Высвобождение дезлоратадина из сплава с ПЭГ-6000 в соотношении дезлоратадина с полимером 1:2 по массе происходит в небольшой степени в течение времени моделирования более 20 нс. ЭВДВВ между дезлоратадином и полимером менее –100 кДж/моль и между дезлоратадином и водой более –40 кДж/моль свидетельствуют о не высоком вовлечении дезлоратадина во взаимодействие с растворителем и значительную связь с полимером (рис. 5).

Процент высвобождения дезлоратадина в течение первых 18 нс составляет 8 % (рис. 6), хотя ΔE в энергиях взаимодействия «Дезлоратадин – ПЭГ-6000» и «Дезлоратадин – Вода» достигает –140; –30 кДж/моль (рис. 4), и наблюдаются четкие переходы дезлоратадина в растворитель в отдельные временные промежутки.

При соотношении дезлоратадина с ПЭГ-6000 1:5 по массе высвобождение дезлоратадина в водную среду происходит незначительно (более 3 %) (рис. 7). ЭВДВВ между дезлоратадином и полимером менее –140 кДж/моль и между дезлоратадином и водой более –30 кДж/моль свидетельствуют о незначительном вовлечении дезлоратадина во взаимодействие с растворителем и сильную связь с полимером (рис. 8).

Рассчитаны средние значения ЭВДВВ дезлоратадина с ПЭГ-6000 и с водой, а также средние значения степени высвобождения в воду из сплава с ПЭГ-6000 (табл. 2).

Таблица 1. Число молекул компонентов моделируемых систем

Вещество	Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:1	Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:2	Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:5
Дезлоратадин	328	164	66
Ион Cl ⁻	328	164	66
ПЭГ-6000	17	17	17
Вода	20056	20425	20086

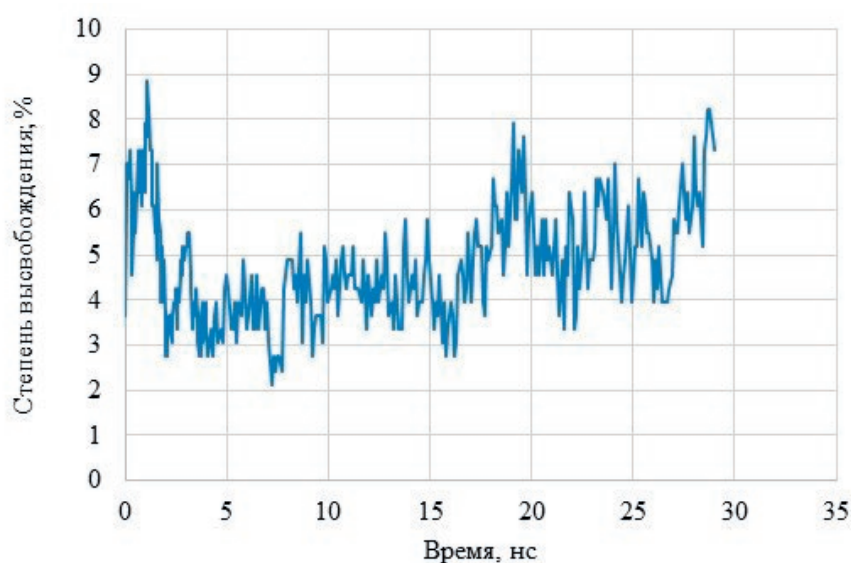


Рис. 3. Степень высвобождения молекул дезлоратадина, не связанных с ПЭГ-6000 в воде (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:1)

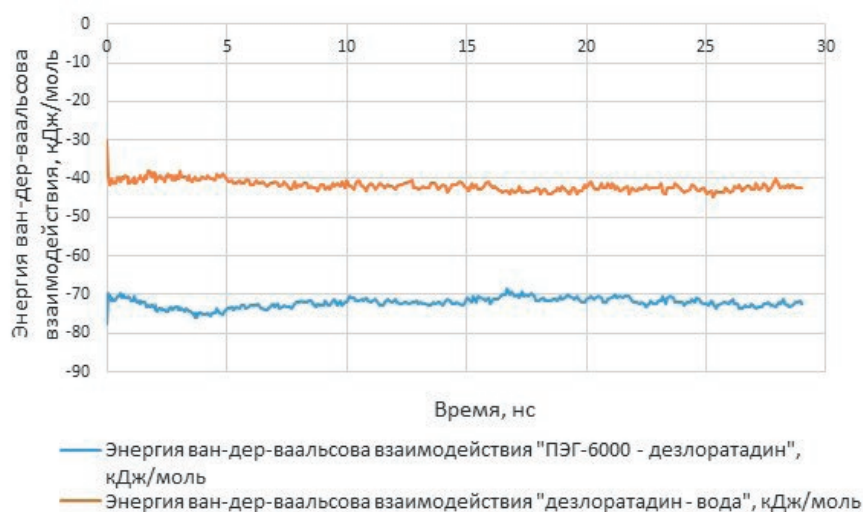


Рис. 4. ЭВДВВ дезлоратадина с ПЭГ-6000 и с водой (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:1)

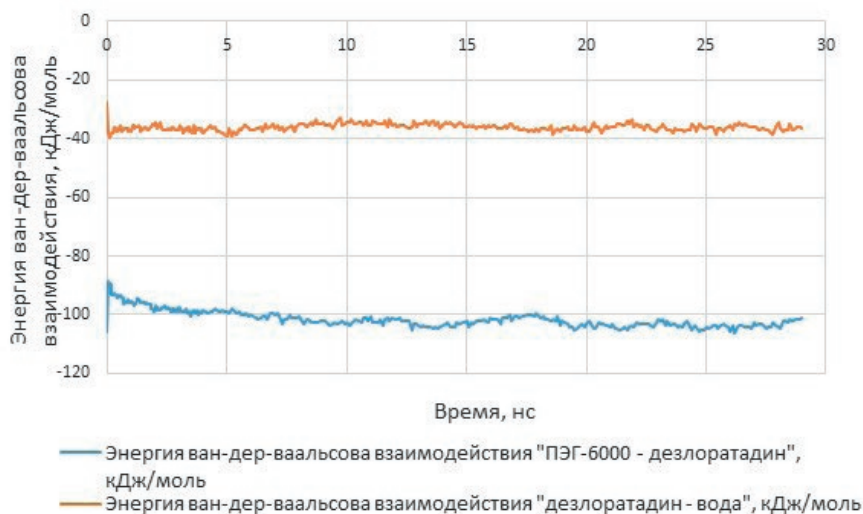


Рис. 5. ЭВДВВ дезлоратадина с ПЭГ-6000 и с водой (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:2)

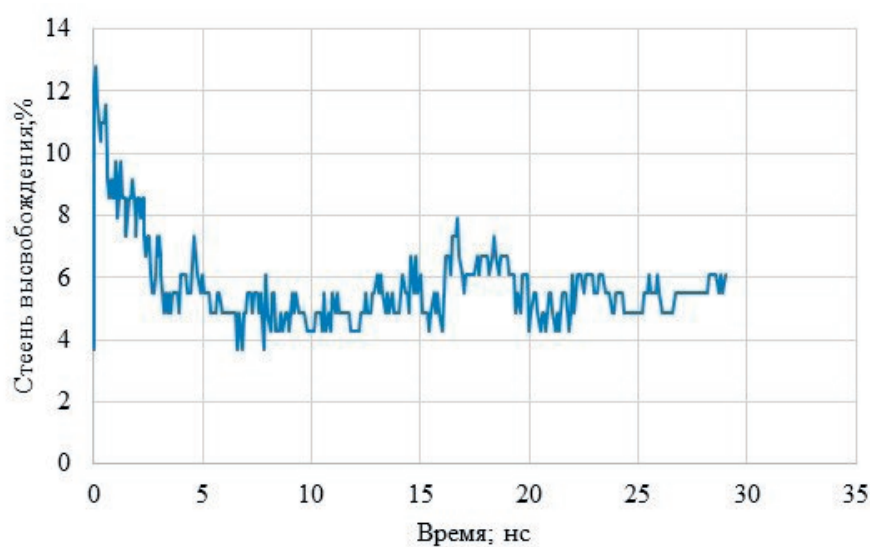


Рис. 6. Степень высвобождения молекул дезлоратадина, не связанных с ПЭГ-6000 в воде (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:2)

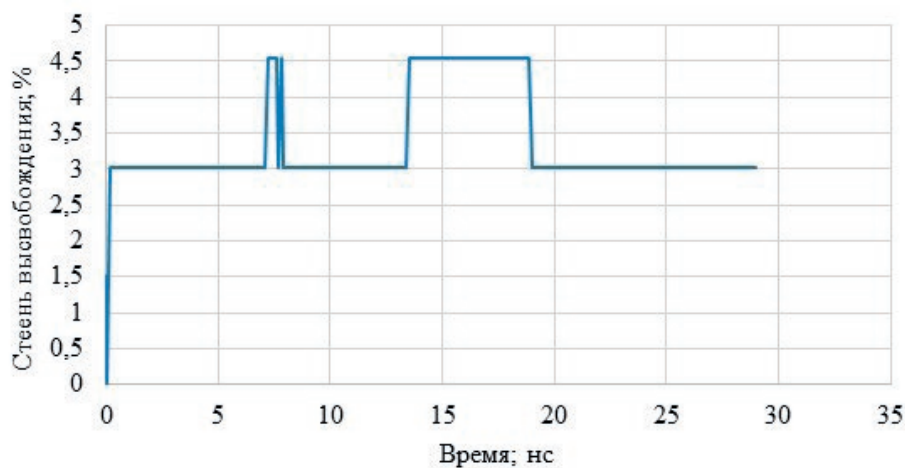


Рис. 7. Степень высвобождения молекул дезлоратадина, не связанных с ПЭГ-6000 в воде (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:5)

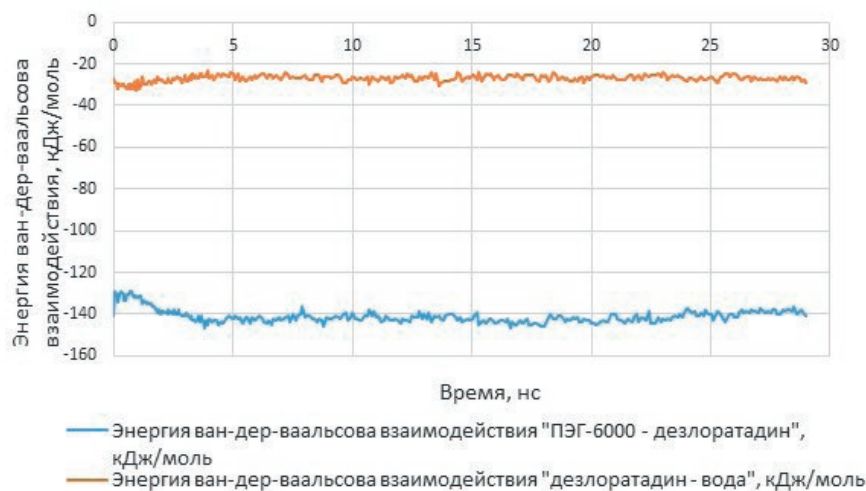


Рис. 8. ЭВДВВ дезлоратадина с ПЭГ-6000 и с водой (дезлоратадин: ПЭГ-6000 1:5)

Таблица 2. Параметры высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПЭГ-6000

Система	Средняя ЭВДВВ дезлоратадина с ПЭГ-6000, кДж/моль	Средняя ЭВДВВ дезлоратадина с растворителем, кДж/моль	Средняя степень высвобождения, %
Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:1	-72.02 ± 0.87	-42.49 ± 0.78	5.47 ± 1.11
Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:2	-103.68 ± 1.09	-36.20 ± 0.96	5.39 ± 0.51
Дезлоратадин-ПЭГ-6000 1:5	-140.38 ± 2.02	-26.68 ± 1.11	3.03 ± 0.00

Средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с полимерами уменьшается по мере уменьшения содержания дезлоратадина в сплаве, в то время как энергия взаимодействия с водой увеличивается. Данная тенденция свидетельствует о том, что вовлечённость дезлоратадина в процессы сольватации и десорбции уменьшается по мере уменьшения его содержания в смеси с полимером.

4. Выводы

Проведенные исследования высвобождения дезлоратадина из сплавов с ПЭГ-6000 методом молекулярной динамики показали, что наибольшая степень высвобождения дезлоратадина из ПЭГ-6000 в водную среду была достигнута при соотношении 1:1, а наименьшая – при соотношении 1:5. При соотношениях 1:1 и 1:2 средняя энергия взаимодействия дезлоратадина с ПЭГ-6000 в пересчёте на одну молекулу дезлоратадина была наибольшей (-72.02 ± 0.87 кДж/моль) и (-103.68 ± 1.09 кДж/моль) соответственно при низкой энергии взаимодействия дезлоратадина с водой (-42.49 ± 0.78 кДж/моль) и (-36.20 ± 0.96 кДж/моль) соответственно, что свидетельствует о наибольшем вовлечении дезлоратадина в процесс сольватации и десорбции при данном соотношении. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования твердых дисперсий «Дезлоратадин – ПЭГ» (соотношение 1:1). Данные компьютерного моделирования впоследствии будут использованы для установления значения характеристик результатов компьютерного моделирования, позволяющих получать твердые дисперсии дезлоратадина с заданными биофармацевтическими характеристиками.

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. Popović G., Čakar 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>
2. 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>
3. Государственная фармакопея РФ XV [Электронное издание]. Режим доступа: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>
4. Kolašinac N., Kachrimanis K., Homšek I., Grujić B., Đurić Z., Ibrić S. Solubility enhancement of desloratadine by solid dispersion in poloxamers. *International Journal of Pharmaceutics*. 2012;436(1–2): 161–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.060>
5. Vasconcelos T., Marques S., das Neves J., Sarmiento B. Amorphous solid dispersions: rational selection of a manufacturing process. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016;100: 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.012>
6. Douroumis J. A., Zeitler S. Q. An investigation into the formations of the internal microstructures of solid dispersions prepared by hot melt extrusion. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2020;155: 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2020.08.018>
7. Barea S. A., Mattos C. B., Cruz A. C., ... Koester L. S. Solid dispersions enhance solubility, dissolution, and permeability of thalidomide. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2017;43(3): 511–518. <https://doi.org/10.1080/03639045.2016.1268152>
8. Zhai X., Li C., Lenon G. B., Xue C. C. L., Li W. Preparation and characterisation of solid dispersions of tanshinone IIA, cryptotanshinone and total tanshinones. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2017;12(1): 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2016.08.004>
9. Bolourchian N., Mahboobian M. M., Dadashzadeh S. The effect of PEG molecular weights on dissolution behavior of simvastatin in solid dispersions. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2013;12: 11–20.
10. Dos Santos K. M., Barbosa R. M., Vargas F. G. A., ... Raffin F. N. Development of solid dispersions of β -lapachone in PEG and PVP by solvent evaporation method. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2018;44(5): 750–756. <https://doi.org/10.1080/03639045.2017.1411942>

11. Polkovnikova Yu. A., Glizhova T. N., Arutyunova N. V., Sokulskaya N. N. PEG-4000 Increases solubility and dissolution rate of vinpocetin in solid dispersion system *Chimica Techno Acta*. 2022;9(S): 202292S11. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.S11>
12. Leonardi D., Barrera M. G., Lamas M. C., Salomón C. J. Development of prednisone: polyethylene glycol 6000 fast-release tablets from solid dispersions: solid-state characterization, dissolution behavior, and formulation parameters. *AAPS PharmSciTech*. 2007;8(4): E108. <https://doi.org/10.1208/pt0804108>
13. Fatmi S., Bournine L., Iguer-Ouada M., Lahiani-Skiba M., Bouchal F., Skiba M. Amorphous solid dispersion studies of camptothecin-cyclodextrin inclusion complexes in PEG 6000. *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*. 2015;72(1): 179–192.
14. Febriyenti F., Rahmi S., Halim A. Study of gliclazide solid dispersion systems using PVP K-30 and PEG 6000 by solvent method. *Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences*. 2019;11(3): 262–267. https://doi.org/10.4103/jpbs.JPBS_87_18
15. Полковникова Ю. А., Сливкин А. И., Беленова А. С. Моделирование процесса высвобождения винпоцетина из сплава с ПЭГ-6000 методом молекулярной динамики. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2022;4: 144–148. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=49963564>
16. Abraham M. J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J. C., Hess B., 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>
17. Han R., Huang T., Liu X., ... Ouyang D. Insight into the dissolution molecular mechanism of ternary solid dispersions by combined experiments and molecular Ssimulations. *AAPS PharmSciTech*. 2019;20(7): 274. <https://doi.org/10.1208/s12249-019-1486-9>
18. 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>
19. 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>
20. 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>
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>

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

Тульская Ульяна Анатольевна, ординатор фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5775-9884>

m.blal1996@gmail.com

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>

office@chem.vsu.ru

Сливкин Алексей Иванович, д. фарм. н., 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 02.08.2024; одобрена после рецензирования 09.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.06+541.12.012

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>**Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Сравнительный анализ систем $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$)****В. Ю. Пройдакова¹, В. В. Воронов¹, С. В. Кузнецов^{1✉}, И. Н. Некрылов²,
А. Ю. Завражнов², П. П. Федоров¹**¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова
Российской академии наук»,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация***Цель статьи:* Впервые изучена фазовая диаграмма системы сульфата натрия с сульфатом индия.*Экспериментальная часть:* Использованы методики термического и рентгенофазового анализа (РФА), включая высокотемпературный.*Выводы:* В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ образуются соединения NaInSO_4 , которое инконгруэнтно плавится при 800 °С, $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$, имеющее полиморфные превращения при 210 и 580 °С и разлагающееся в твердом состоянии при 680 °С, а также соединения с содержанием 7 ± 1 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (ф- фаза), переходящее в твердый раствор $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в Na_2SO_4 (в дальнейшем – α -фаза) при 540 °С. Координаты эвтектики – 710 °С, 18 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Область твердого раствора на основе α - Na_2SO_4 составляет 11 ± 1 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. На кривых плавления твердого раствора имеется максимум при 895 °С и 3 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. По данным РФА соединение NaInSO_4 кристаллизуется в структурном типе явапайта – $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (моноклинная сингония, пр. группа $C2/m$, параметры решетки $a = 8.024 \text{ \AA}$, $b = 5.069 \text{ \AA}$, $c = 7.211 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$), и изоструктурно соединениям аналогичного состава с сульфатами алюминия, галлия, железа, хрома, ванадия и родия. Низкотемпературная модификация $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. группа $R-3$, параметры решетки $a = 13.970 \text{ \AA}$, $c = 8.871 \text{ \AA}$, и изоструктурно аналогичным соединениям с сульфатами алюминия, галлия, железа (III), ванадия, родия, скандия. Рентгенограмма среднетемпературной модификации $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ проиндицирована в моноклинной сингонии, пр. группа $P21/c$, параметры решетки $a = 16.187(4) \text{ \AA}$, $b = 13.584(3) \text{ \AA}$, $c = 9.639(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.6^\circ$. Рентгенограмма ф- фазы проиндицирована в моноклинной сингонии, пр. группа $P21/c$, с параметрами решетки $a = 7.836 \text{ \AA}$, $b = 14.845 \text{ \AA}$, $c = 4.57 \text{ \AA}$, $\beta = 91.14^\circ$.**Ключевые слова:** сульфат натрия, сульфат индия, сульфат алюминия, сульфат галлия, сульфат железа, сульфат скандия, сульфат иттербия, фазовые диаграммы, твердые растворы, изоморфизм*Для цитирования:* Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Некрылов И. Н., Завражнов А. Ю., Федоров П. П. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Сравнительный анализ систем $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$). Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(2): 267–277. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>**For citation:** Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Nekrylov I. N., Zavrzhnov A. Yu., Fedorov P. P. Phase diagram of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ system. Comparative analysis of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 267–277. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>✉ Кузнецов Сергей Викторович, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

© Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Некрылов И. Н., Завражнов А. Ю., Федоров П. П., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Актуальной задачей химического материаловедения является разработка материалов с высокой ионной проводимостью, которые могли бы служить заменой дефицитного лития в электрохимических источниках энергии [1–3]. Перспективными являются натриевые ионные проводники, в том числе твердые растворы на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия [4–6]. В сульфатах реализуется оригинальный механизм повышения ионной проводимости за счет вращательной динамики сульфат-ионов [7–8].

Исследованные фазовые диаграммы систем с участием сульфата натрия свидетельствуют об образовании гетеровалентных твердых растворов с внедрением двух-, трех- и четырехвалентных катионов в решетку Na_2SO_4 , причем формируются катионные вакансии, облегчающие ионный транспорт [6, 9–15].

Ранее исследованы фазовые диаграммы систем сульфата натрия с сульфатами ряда трехвалентных металлов, а именно алюминия [11], железа [12], неодима, тербия и иттербия [13], висмута [16]. Предварительные результаты нашего исследования фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ опубликованы в [15]. Во всех системах, кроме $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, выявлено образование твердых растворов на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия.

Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ранее не изучалась. Имеется сообщение о существовании соединения $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ [17]. Целью данной работы является изучение фазовых равновесий в системе сульфата индия с сульфатом натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и проведение сравнительного анализа фазообразования в системах сульфата натрия с сульфатами трехвалентных металлов.

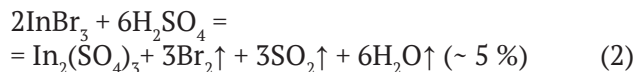
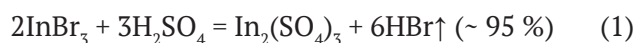
Сульфат индия характеризуется полиморфизмом [18]. Высокотемпературная модификация $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}$, а низкотемпературная – моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$.

2. Методика эксперимента

Na_2SO_4 марки «х. ч.» прокаливали при 180 °C в течение четырех часов для удаления кристаллизационной воды и помещали в эксикатор.

В работе использовали сульфат индия фирмы ЛАНХИТ (чистота 99.9 % по металлическим примесям). Кроме того, сульфат индия (III) синтезировали из бромид индия путем нагревания с серной кислотой, обезвоженной при помощи

хлористого тионила (вода, содержащаяся в серной кислоте, связывалась в летучие SO_2 и HCl , которые покидали жидкую фазу):

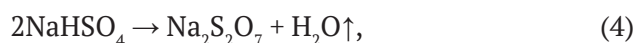


В свою очередь бромид индия был получен прямым взаимодействием металлического индия и обезвоженного брома при нагревании.

Для приготовления образцов с содержанием сульфата индия (III) 25 мол. % (соединение $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$) смешивали пиросульфат натрия с оксидом индия в стехиометрических соотношениях согласно уравнению:



В свою очередь, пиросульфат натрия получали при нагревании гидросульфата натрия до 250 °C (4 ч):



а оксид индия синтезировали разложением нитрата индия при 250 °C:



Нитрат индия (III) готовили растворением металлического индия (In-00) в избытке концентрированной азотной кислоты.

Твердофазный синтез проводили при 500 °C путем спекания перетертых смесей сульфатов натрия и индия в фарфоровой ступке. Кроме того, составы с небольшим содержанием сульфата индия (< 25 мол. %) получали, добавляя к продукту реакции (3) дополнительные количества сульфата натрия.

Параллельные исследования дали сходящиеся результаты. Препараты сульфата индия гигроскопичны.

Сульфат галлия получен по методике, описанной в [19]. Кроме того, образцы в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ синтезировали через аммонийные квасцы, которые осаждали из концентрированных растворов сульфатов путем добавления стехиометрического количества сульфата аммония. Тщательно перетертые смеси с сульфатом натрия прокаливали при 450 °C на протяжении 5 ч.

Сульфат скандия был получен из оксида взаимодействием с концентрированной серной кислотой при 80 °C.

Термический анализ (ДТА + ДТТ) проводили на дериватографе Q-1500 D. Использовали

термопару платина-родий, открытые платиновые тигли. Скорости нагрева и охлаждения на воздухе составляли 10 град/мин. Масса навесок была 350–400 мг.

Кроме того, использовалась вторая методика ДТА: образцы массой около 1 г запаивались в сосуды Степанова, которые имели в верхней части небольшие отверстия для стравливания избыточного давления в атмосферу. Термографические исследования проводились в режиме нагревания со скоростью 4К/мин.

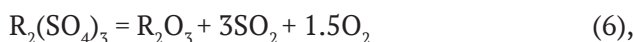
Расшифровка термограмм проводилась по методике [20, 21]. Температуры невариантных превращений фиксировались по началу эффектов на кривых нагревания. Температуры ликвидуса фиксировались по началу эффектов на кривых охлаждения, а также по максимумам на кривых нагревания при введении соответствующей инструментальной поправки (около 10 °C). Запись термограмм прекращалась при наблюдении заметной потери массы (в результате разложения сульфатов и выделения SO_2).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Bruker D8 Discover A25, DaVinci Design, излучение $\text{CuK}\alpha$. Рентгенограммы обрабатывали программой EVA версия 2.1. Индексирование и определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью программы TOPAS version 4.2. При проведении высокотемпературного РФА использована высокотемпературная камера НТК 1200N производства Anton Paar. Выдержка образцов при каждой темпера-

туре перед записью рентгенограмм составляла около 20 мин.

3. Результаты и обсуждение

Температуры плавления и полиморфных переходов сульфата натрия составляют по нашим данным 887 и 240 °C. Сульфаты трехвалентных элементов при нагревании разлагается по реакциям:



что накладывает существенные ограничения на исследование фазовых равновесий с их участием. В режиме дериватографии (нагрев со скоростью 10 град/мин) разложение $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ начинается при 680 °C [19].

3.1. Система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

В этой системе (рис. 1) образуются соединения NaInSO_4 , которое инконгруэнтно плавится при 800 °C, $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$, имеющее полиморфные превращения при 210 и 580 °C и разлагающееся в твердом состоянии при 680 °C, а также соединение с содержанием 7±1 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (φ-фаза), переходящее при нагревании в твердый раствор на основе $\alpha\text{Na}_2\text{SO}_4$ (α-фаза). Координаты эвтектики – 710 °C, 18 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Область гомогенности α-фазы простирается до 11±1 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом на кривых плавления твердого раствора имеется максимум при 895 °C и 3 мол. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$.

Соединение $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ было известно [17], соединение NaInSO_4 и φ-фаза, по-видимому,

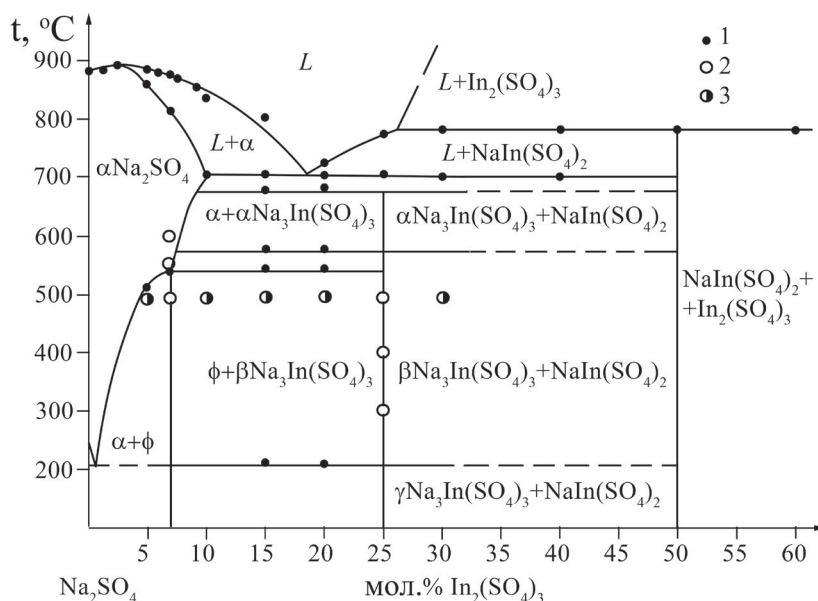


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. 1 – данные ДТА; 2 – однофазные образцы; 3 – двухфазные образцы по данным РФА

описаны впервые. Рентгенограммы соединений и данные высокотемпературных РФА исследований представлены на рис. 2, 3 и в табл. S1–S3 электронного приложения.

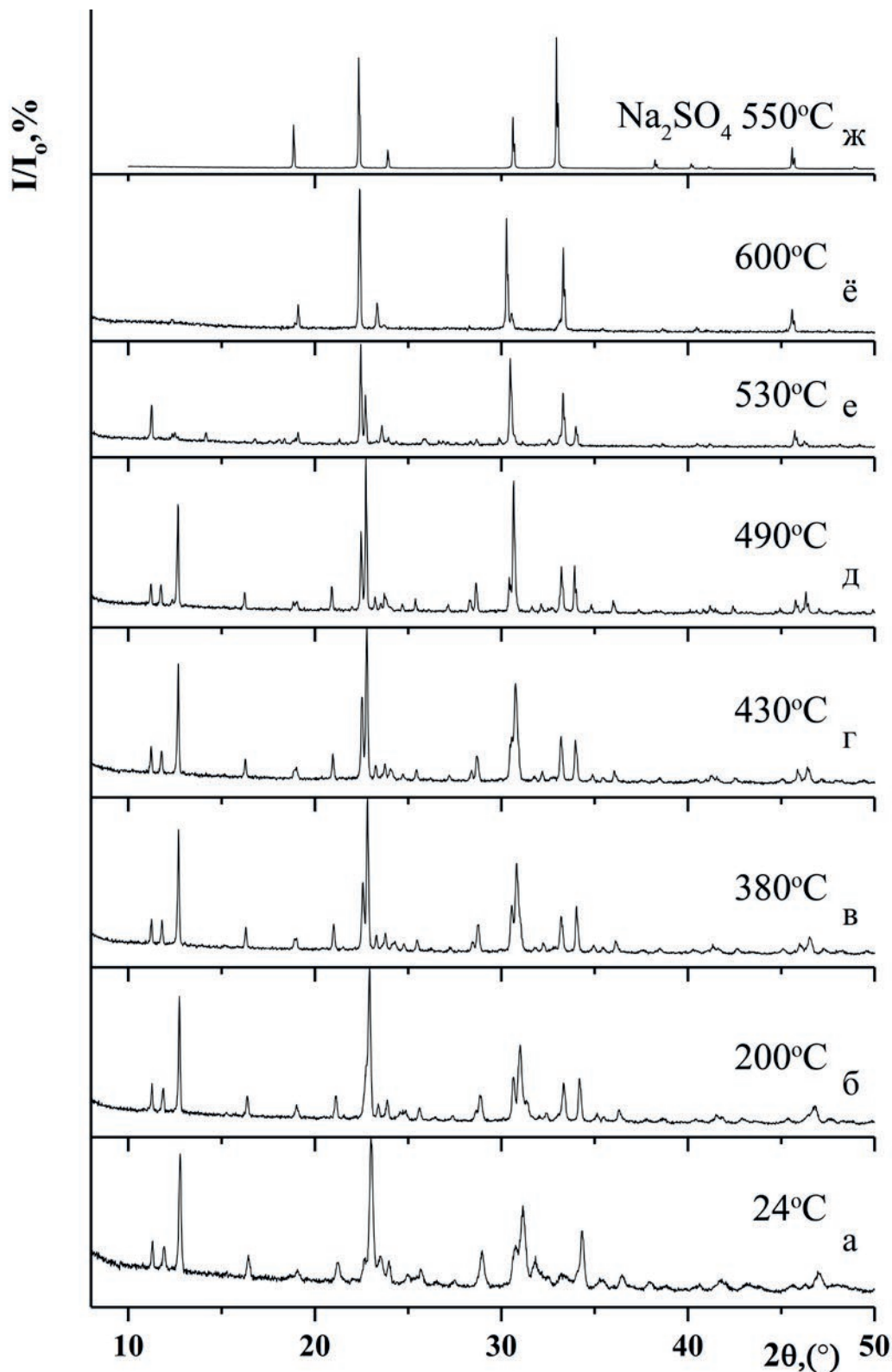


Рис. 2. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ образца 93 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 7\% \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$: а – 24 °С; б – 200 °С; в – 380 °С; г – 430 °С; д – 490 °С; е – 530 °С; ё – 600 °С; ж – 550 °С высокотемпературная модификация Na_2SO_4

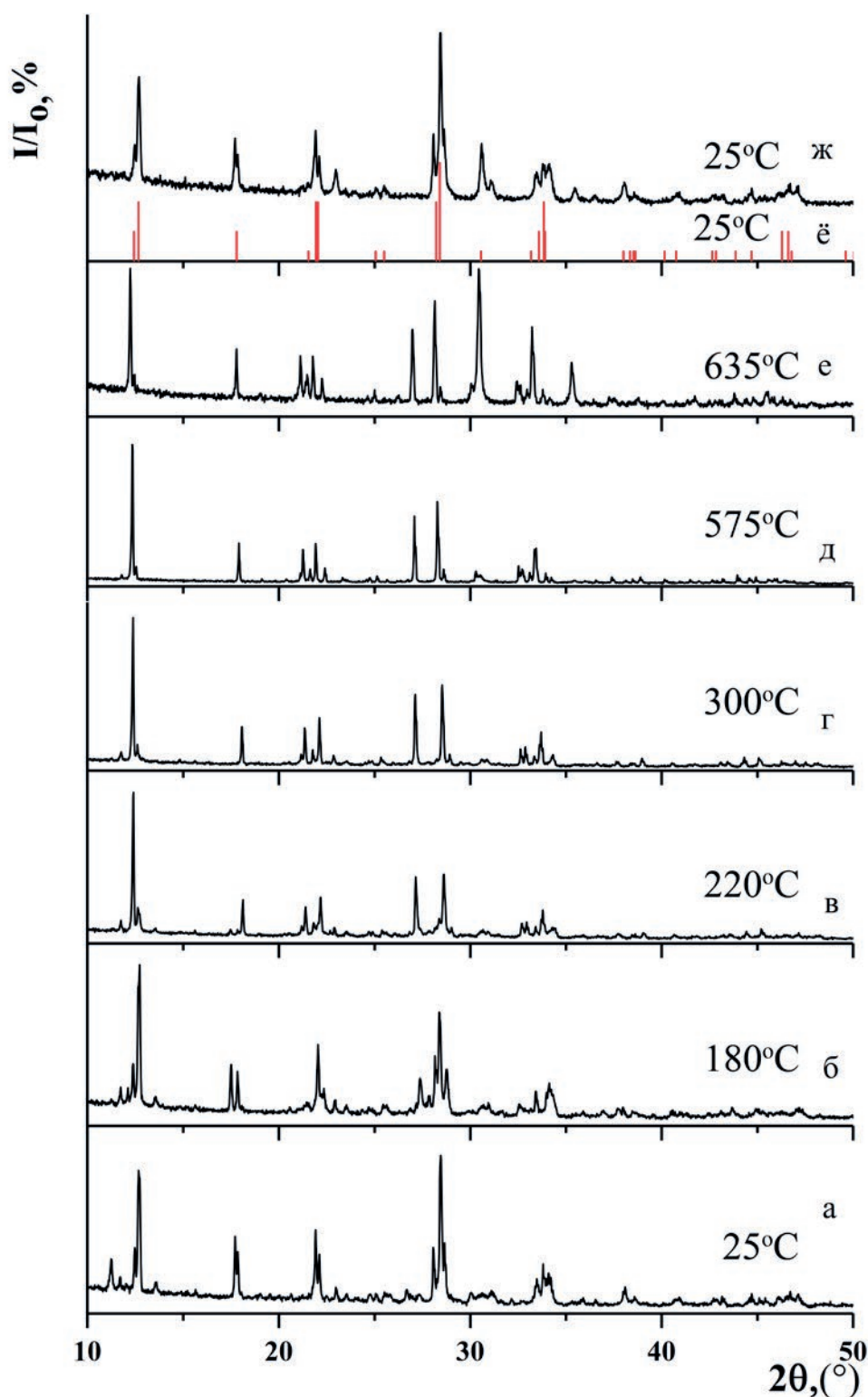


Рис. 3. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ образца 75 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 25\% \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$: а – 25 °С; б – 180 °С; в – 220 °С; г – 300 °С; д – 575 °С; е – 635 °С; ё – JCPDS 00-027-1414 ($\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$) 25 °С; ж – 25 °С

По данным РФА NaInSO_4 изоструктурно соединениям NaRSO_4 , $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Cr}$, так называемым «безводным квасцам» [22–24] (структурный типа явапаита – $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ [25]), см.

табл. 1. Согласно высокотемпературному РФА, полиморфных переходов у NaInSO_4 не зафиксировано до 300 °С. При нагревании на воздухе разлагается начиная с 600 °С с выделением SO_2

Таблица 1. Параметры решетки соединений $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$, моноклинная сингония, пр. гр. $C2/m$, $Z = 2$ («безводные квасцы»)

R	a, Å	b, Å	c, Å	β	Ссылка
Al	7.9007	5.003	7.1202	92.87	Наши данные
Al	7.89	5.10	7.10	92.15	[22]
Ga	7.912	5.095	7.143	92.70	Наши данные
Ga	7.92	5.10	7.13	92.53	[22]
In	8.024	5.069	7.211	90.60	Наши данные
Fe	8.02	5.14	7.18	92.20	[22]
Cr	7.956	5.112	7.109	92.20	[22]
V	8.020	5.160	7.135	91.870	[24]
V	8.01	5.16	7.14	91.88	[22]
Rh	7.921	5.127	7.134	92.83	[23]

Низкотемпературная γ -модификация $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ изоструктурна соединениям $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Rh}$, см. табл. 2. Высокотемпературным РФА подтвержден полиморфизм $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ (рис. 3). Рентгенограмма среднетемпературной β -модификации $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ проиндцирована в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, с параметрами решетки $a = 16.187(4)$ Å, $b = 13.584(3)$ Å, $c = 9.639(2)$ Å, $\beta = 91.6^\circ$ (табл. S2). Аналогов не обнаружено.

Рентгенограмма ϕ фазы проиндцирована в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, с параметрами решетки $a = 7.836$ Å, $b = 14.845$ Å, $c = 4.57$ Å, $\beta = 91.14^\circ$ (табл. S3). Аналогов также не обнаружено. Фаза ϕ при нагревании переходит в твердый раствор на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия при 540°C . Переход фиксируется как по данным термографии, так и высокотемпературным РФА (рис. 2).

3.2. Системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$: сравнительный анализ

Соединения $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$ образуют протяженные изоморфные ряды. Нами синтезированы аналогичные соединения со сканди-

ем. Кристаллографические данные суммированы в табл. 1 и 2. Заметим, что структурные типы сохраняются несмотря на изменение ионных радиусов трехвалентных катионов в широких пределах. Рентгенограммы синтезированных нами соединений в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}$ представлены на рис. 5–7 и в табл. S4–S7. Предыдущее индцирование рентгенограмм $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}$, в тетрагональной сингонии было ошибочным [15].

Имеется большое сходство фазовых диаграмм $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$ и, по-видимому, для систем с ванадием, хромом, родием. Фазовые диаграммы систем с сульфатами РЗЭ выглядят по-другому. Нет соединений 3:1, другая структура соединений 1:1. Индий и, по-видимому, скандий – промежуточные случаи.

Твердые растворы на основе высокотемпературной α -модификации сульфата натрия, выявленные в данной работе – типичный пример гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке [10, 28]. Образование таких твердых растворов включает в себя гетеровалентные катионные замещения с образованием вакансий в катионной подре-

Таблица 2. Параметры решетки соединений $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$, тригональная сингония, пр. гр. $R-3$, $Z = 6$, и ионные радиусы катионов R^{3+} по Shannon [27], к. ч. 6.

R	a, Å	c, Å	r, Å	Ссылка
Al	13.3516	8.9080	0.535	Наши данные
Ga	13.413	8.980	0.620	Наши данные
In (γ)	13.970	8.771	0.800	[17]
In (γ)	13.970	8.871	0.800	Наши данные
Sc	13.881	8.975	0.870	Наши данные
Fe	13.415	9.0250	0.69–0.785	JCPDS 39-0243
V	13.43	9.091	0.640	[26]
Rh	13.306	8.604	0.665	[23]

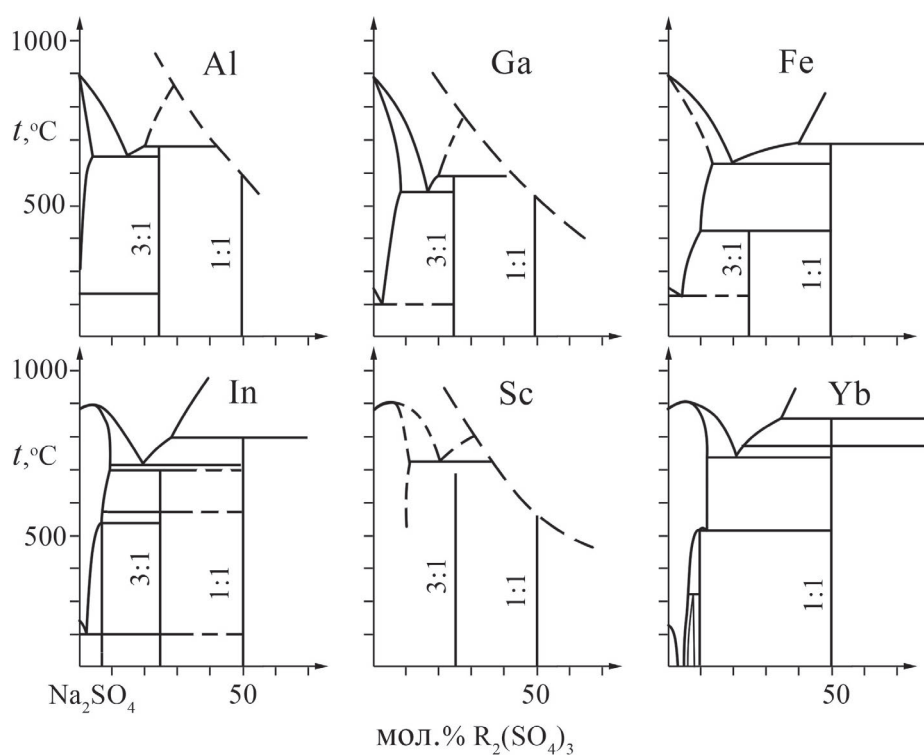


Рис. 4. Схема фазовых равновесий в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$

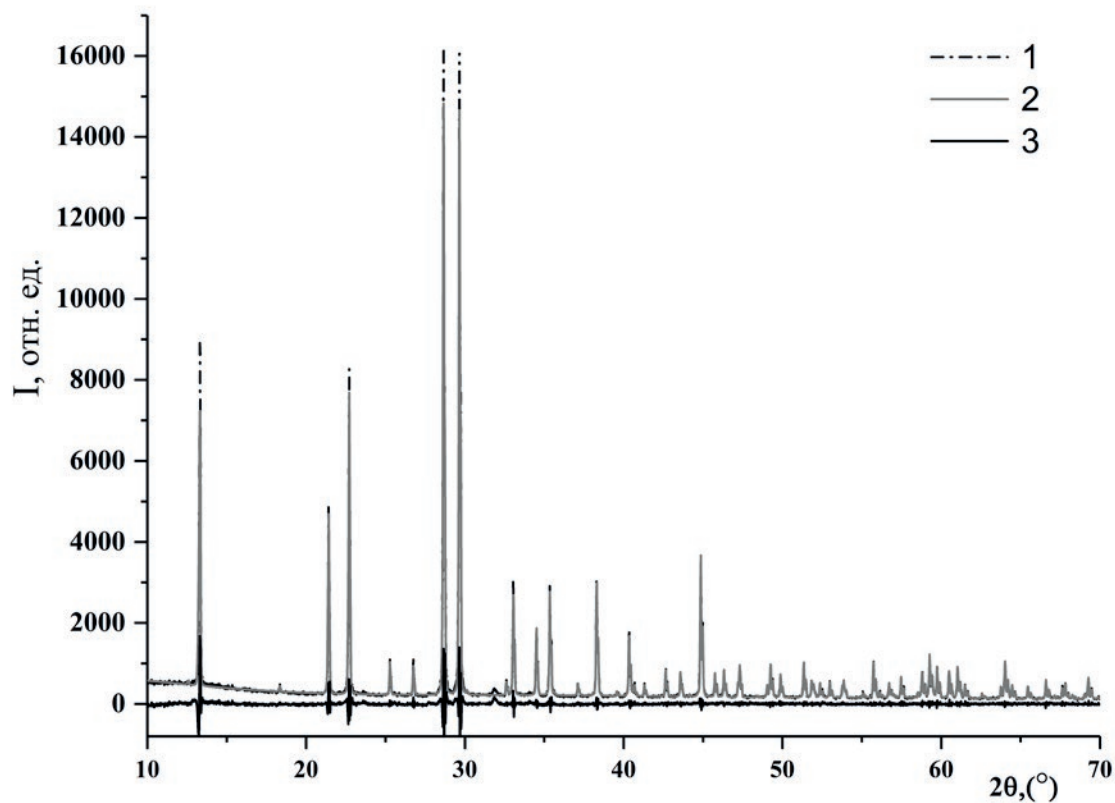


Рис. 5. Рентгенограмма $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$. 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая

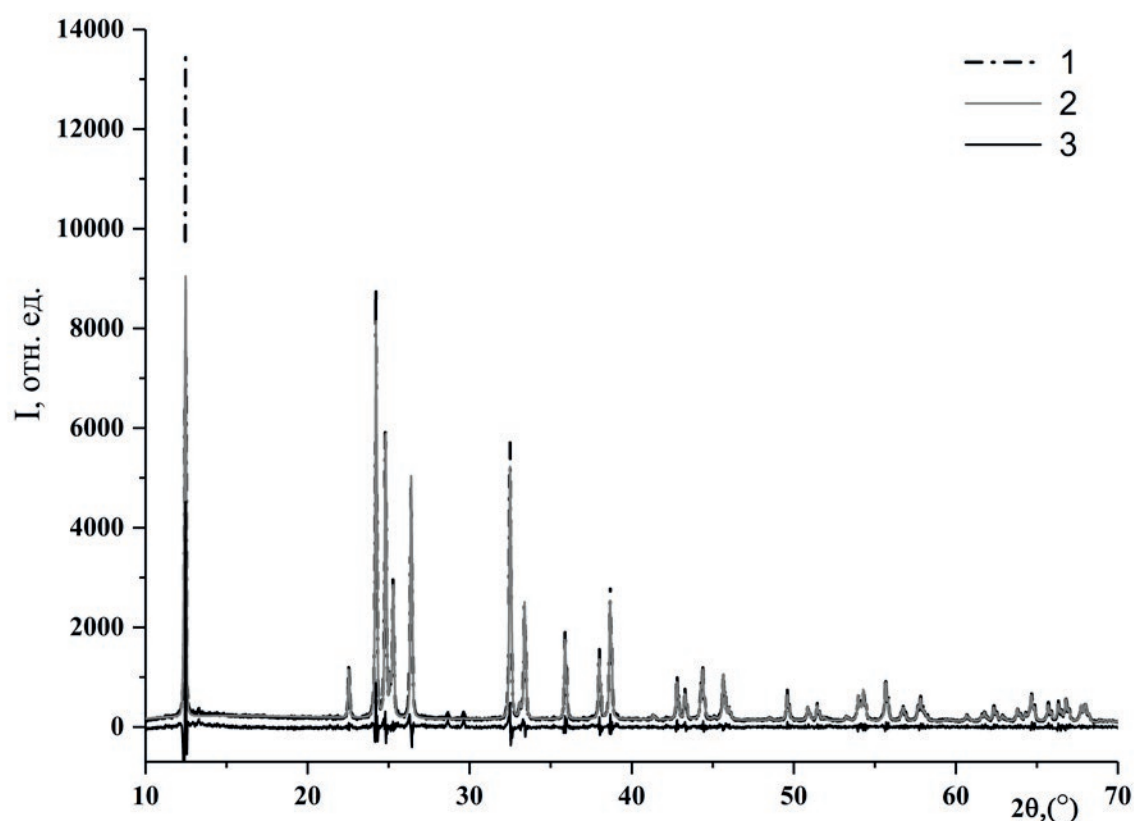


Рис. 6. Рентгенограмма $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$. 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая

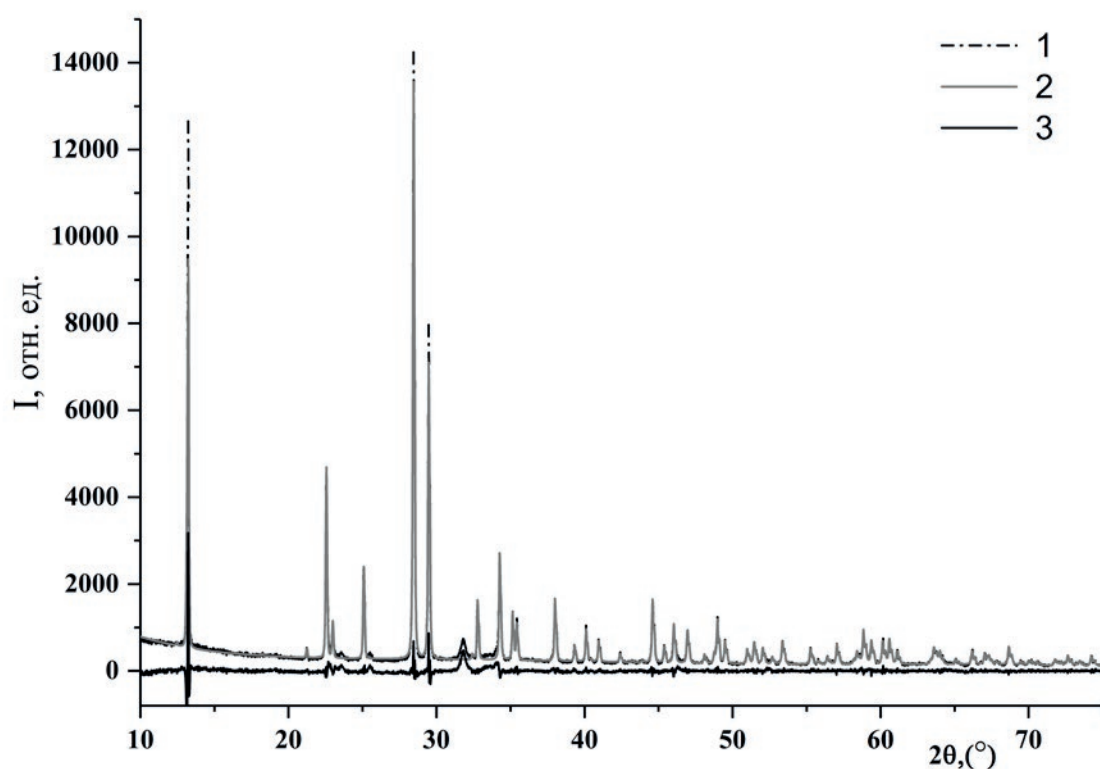


Рис. 7. Рентгенограмма $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$. 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая

шетке [6]. Образование твердых растворов такого типа коррелирует с максимумами на кривых плавления [29] и высокой ионной проводимостью соответствующих материалов [10]. В системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ помимо системы с сульфатом индия, изученной в данной работе, максимумы на кривых плавления твердых растворов $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ в Na_2SO_4 образуются в системах с $\text{R} = \text{Nd}$, Tb , Yb [13] и прогнозируются в системе с сульфатом скандия, а также по всему ряду лантанидов.

На рис. 8 представлена зависимость предельной концентрации твердых растворов $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ в Na_2SO_4 от ионного радиуса трехвалентного иона для к. ч. 6 [27]. Для этих систем совпадение ионных радиусов натрия и изоморфных катионов не является оптимальным условием образования твердых растворов. Это типично для гетероэлектронных твердых растворов с переменным числом частиц в элементарной ячейке [10]. В системе с сульфатом висмута, где практически совпадают ионные радиусы Na^+ и Bi^{3+} , образование соответствующего твердого раствора вообще не отмечено (первая исследованная точка отвечает содержанию 5 мол. % $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ [16]). Очевидно для систем $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ наличие двугорбой зависимости, аналогичной таковой для твердых растворов сульфатов двухвалентных металлов в сульфате лития [30]. По-видимому, такой характер растворимости связан с наличием двух кри-

сталлографических позиций в структуре высокотемпературной модификации Na_2SO_4 -I [31].

Твердые растворы на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия образуются во всех системах этой группы. Термический эффект полиморфного перехода сульфата натрия исчезает при добавлении сульфата галлия, т. е. наблюдается стабилизация структуры гексагональной высокотемпературной модификации сульфата натрия до комнатной температуры, что подтверждено данными РФА. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [13] аналогична системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, однако область твердого раствора на основе Na_2SO_4 гораздо меньше (~ 2 мол. % при температуре эвтектики), и введение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ не приводит к стабилизации до комнатной температуры структуры $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$. В случае индия соответствующий твердый раствор выклинивается вследствие образования фазы ф.

4. Заключение

Стабилизация до комнатной температуры в случае РЗЭ позволила вырастить монокристаллы стабилизированных твердых растворов, легированных неодимом [7] и иттербием [32]. На очереди твердый раствор с галлием.

Соединения индия могут рассматриваться как модельные соединения соответствующ-

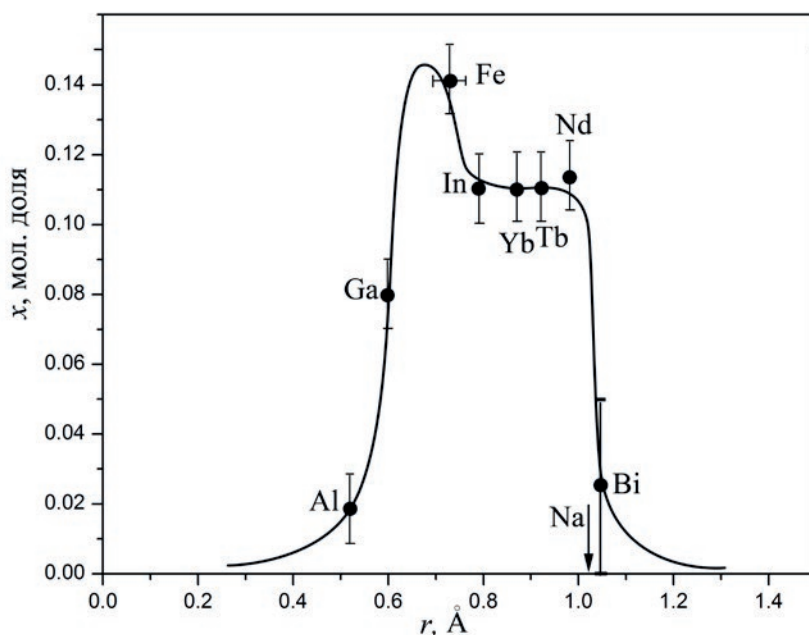


Рис. 8. Зависимость предельной концентрации твердых растворов $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ в Na_2SO_4 от ионного радиуса трехвалентного иона. Данные для Al по [11], Ga – по [15], Fe – по [12], In – данное исследование, Yb, Tb, Nd по [13], Bi – [16]. Ионные радиусы по [27] для к. ч. 6.

щих соединений элементов с переменной валентностью (хром, железо, ванадий) в степени окисления +3, которые могут использоваться как катодные материалы в электрохимических устройствах.

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.

Дополнительные материалы к статье публикуются в электронной версии на сайте <https://journals.vsu.ru/kcmf>

Список литературы

1. Иванов-Щиц А. К., Мурин И. В. *Ионика твердого тела*. СПб: Изд. СПбУ. Т. 1. 2000. Т. 2. 2010.
2. Ярославцев А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов. *Успехи химии*. 2016;85(11): 1255–1276. EDN: WYPPZN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27263214>
3. Скундин А. М., Кулова Т. Л., Ярославцев А. Б. Натрий-ионные аккумуляторы. *Электрохимия*. 2018;54(2): 131–174. <https://doi.org/10.7868/S0424857018020019>
4. Heed B., Lunden A., Schroeder K. Sulphate-based solid electrolytes: properties and applications. *Electrochimica Acta*. 1977;22: 705–707. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80022-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80022-4)
5. Lunden A. Enhancement of cation mobility in some sulphate phases due to a paddle wheel mechanism. *Solid State Ionics*. 1998;28-30: 163–167. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80026-2)
6. Eysel W., Hofer H. H., Keester K. L., Hahn Th. Crystal chemistry and structure of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ and its solid solutions. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1985;41: 5–11. <https://doi.org/10.1107/s0108768185001501>
7. Федоров П. П., Полховская Т. М., Соболев Б. П., Иванов-Щиц А. К., Сорокин Н. И. Выращивание монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}^{3+}$ и исследование его электропроводности. *Кристаллография*. 1983;28(3): 598–599.
8. Сорокин Н. И., Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Федоров П. П. Электропроводность фаз на основе сульфата натрия. *Неорганические материалы*. 2022;58(8): 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080115>
9. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей*. М.-Л.: Изд. АН СССР; 1961. 846 с.
10. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45(Suppl. 3): S268–S291. EDN: LGJRLF. Available at: <https://elibrary.ru/lgjrlf>
11. Федоров П. И., Чжан Чи-юинь. Система $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{SO}_4^{2-}$. *Журнал неорганической химии*. 1966;11(3): 669–671.
12. Большаков К. А., Федоров П. И., Ильина Н. И. Двойные системы сульфата натрия сульфатами меди (II) и железа (III). *Журнал неорганической химии*. 1963;8(11): 2577–2579.
13. Покровский А. Н. *Синтез, структура и свойства безводных двойных сульфатов лантанидов и элементов Ia группы: дис. ... докт. хим. наук*. М.: МГУ. 1981. 327 с.
14. Федоров П. И., Федоров П. П. Система сульфат натрия - сульфат тория. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(9): 1571–1572.
15. Федоров П. П., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Воронов В. В. Фазовые равновесия в системах сульфата галлия с сульфатами лития и натрия. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(11): 1513–1518. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110067>
16. Кочубей Л. А., Маргулис Е. В., Вершинина Ф. И., Воробьева Л. В. Система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. *Журнал неорганической химии*. 1981;26: 2881–2883.
17. Perret R., Tudo J., Jolibois B., Couchot P. Preparation et characterization cristallographique de quelques sulfates doubles d'indium (III) et de thallium(III), $\text{M}'_3\text{M}''(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs). *Journal of the Less Common Metals*. 1974;37(1): 9–12. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90003-4)
18. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates XVII. Single crystal structure refinements of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1995;210: 427–431. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.6.427>
19. Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. Синтез сульфата галлия. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(3): 52–57. EDN: ZBMOYN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/zbmoyn>
20. Федоров П. И., Федоров П. П., Дробот Д. В. *Физико-химический анализ безводных солевых систем*. М.: МИХМ; 1987. 90 с.
21. Федоров П. П., Медведева Л. В. О термографическом определении температур ликвидуса. *Журнал неорганической химии*. 1989;34(10): 2674–2677.
22. Perret R., Couchot P. Preparation et caracterisation de quelques “aluns anhydres” de sodium. *Comptes Rendus de Academie des Sciences. Paris*. 1972;C274: 363–369.
23. Perret R., Devaux M. Identification cristallochimique de quelques composés anhydres du sulfate de rhodium. *Journal of the Less Common Metals*. 1975;42: 43–50. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90018-1)
24. Ferhmann R., Boghosian S., Papatheodorou G. N., Nielsen K., Berg R.W., Bjerrum N. J. The crystal structure of $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$. *Acta Chemica Scandinavica*. 1991;45: 861–964. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.45-0961>
25. Graeber E. J., Rozenzweig A. The crystal structure of yavapaiite, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, and goldichite, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 1971;56: 1917–1933.
26. Boghosian S., Ferhmann R., Nielsen K., ... Francis G. W. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$.

Spectroscopic Characterization of $\text{Na}_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ and $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$. *Acta Chemica Scandinavica*. 1994;48: 724–731. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.48-0724>

27. Shannon R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

28. Федоров П. П., Соболев Б. П., Федоров П. И. О влиянии ионных радиусов на образование гетеровалентных твердых растворов с изменением числа атомов в элементарной ячейке. *Кристаллография*. 1981;26(3): 512–520.

29. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.

30. Fedorov P. P. Concerning the incorporation of divalent cations into the high-temperature modification of Li_2SO_4 . *Solid State Ionics* 1996;84: 113–115. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83013-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83013-X)

31. Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Пыненков А. А., ... Федоров П. П. О полиморфизме сульфата натрия. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(7): 916–924. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070200>

32. Цветков В. Б., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., ... Федоров П. П. Выращивание монокристаллов $\text{Yb}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик. *Квантовая электроника*. 2019;49(11): 1008–1011. <http://dx.doi.org/10.1070/QEL17107>

Информация об авторах

Пройдакова Вера Юрьевна, н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8017-9175>

vera.proydakova@gmail.com

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., и. о. заведующего лабораторией Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>

kouznetsovsv@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>

Icq492164858@gmail.com

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>

alzavr08@rambler.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.03.2025; одобрена после рецензирования 25.03.2025; принята к публикации 15.04.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 538.971

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

Исследование трансформации поверхностной архитектуры синтезированных размолот порошков оксида цинка при травлении ионами аргона

И. А. Пронин¹✉, А. С. Комолов², А. С. Леньшин³, Н. Д. Якушова¹, А. А. Карманов¹

¹ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,
ул. Красная, 40, Пенза 440026, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии трансформации архитектуры поверхности порошков оксида цинка, предварительно полученных механическим размолотом, при их травлении ионами аргона.

Экспериментальная часть: Травление происходило в два этапа продолжительностью по 30 с при токе 0.001 мА. Установлено, что на поверхности исходных порошков 45 % цинка входит в состав кристаллической решетки ZnO, а остальные 55 % существуют в форме гидроксида.

Выводы: Первый этап травления уменьшил долю гидроксильных групп на поверхности до 1 на 5 катионов цинка в решетке ZnO, а дальнейшее травление показало невозможность более глубокой очистки образца от ОН-групп. Атомы углерода, напротив, практически полностью покинули поверхность порошка после окончания второго этапа травления.

Ключевые слова: оксид цинка, травление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00844, <https://rscf.ru/project/23-29-00844/>.

Благодарности: Измерения частично выполнены с использованием оборудования Ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Для цитирования: Пронин И. А., Комолов А. С., Леньшин А. С., Якушова Н. Д., Карманов А. А. Исследование трансформации поверхностной архитектуры синтезированных размолот порошков оксида цинка при травлении ионами аргона. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 278–283. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

For citation: Pronin I. A., Komolov A. S., Lenshin A. S., Yakushova N. D., Karmanov A. A. Investigation of the transformation of the surface architecture of zinc oxide powders synthesized by grinding during etching with argon ions. *Condensed Matter and Interphases* 2025;27(2): 278–283. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

✉ Пронин Игорь Александрович, e-mail: pronin_i90@mail.ru

© Пронин И. А., Комолов А. С., Леньшин А. С., Якушова Н. Д., Карманов А. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов – материалы, находящие применение в газовой сенсорики, катализе и фотокатализе, прозрачных проводящих покрытиях и др. Часто полезные свойства этой группы материалов определяются состоянием их поверхности [1–3]. Например, соотношением поверхностных льюисовских и брэнстедовских центров можно регулировать чувствительность диоксида олова к этанолу [4]. Эффективность фотокатализаторов зависит как от скорости поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, так и от способности поверхности полупроводника адсорбировать частицы воды, углекислого газа, кислорода. В связи с этим исследование архитектуры поверхности представляет большой интерес. Однако особенностью этой группы материалов является интенсивное взаимодействие окружающей среды с их поверхностью, что затрудняет процесс исследования без дополнительных пробоподготовок. В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), как правило, используется предварительное ионное травление. Целью настоящей работы является исследование трансформации поверхностной архитектуры оксида цинка методом РФЭС при травлении ионами аргона. Объектом исследования выступил порошок оксида цинка, полученный на основе коммерческого (ООО «Вектон», Санкт-Петербург, Россия) путём размола в атриторе в течение 5 ч в среде изопропилового спирта (параметры процесса размола: материал мелющих тел – диоксид циркония; диаметр мелющих тел – 3 мм; соотношение массы мелющих тел к массе ZnO – 18:1; скорость измельчения – 400 об/мин) [5].

2. Экспериментальная часть

Структуру поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH (TESCAN, Чехия) с детектором отраженных электронов. Кристаллическую структуру методом порошковой дифракции определяли на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (ЗАО «Буревестник», Россия) с $\text{CoK}\alpha$ -излучением в диапазоне $35^\circ < 2\theta < 85^\circ$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Па) с использованием спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с энергией фотонов $\text{Al-K}\alpha = 1486$ эВ. Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована с использованием очищенной распылением по-

верхности Au в качестве эталона, так что энергия связи пика Au $4f_{7/2}$ была установлена на уровне 84.0 эВ. Травление поверхности образца ионами аргона Ar^+ происходило при токе 0.001 мА в течение 30 с (режим 1) и 60 с (режим 2) соответственно.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена дифрактограмма исходного образца и микрофотография его поверхности.

Видно, что порошок ZnO представлен кристаллитами с большим разбросом по размерам в диапазоне 50 нм – 1 мкм. Анализ дифрактограммы показывает наличие рефлексов (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) и (201), соответствующих кристаллической структуре вюрцита [6], других фаз в образце обнаружено. Совместный расчёт размеров областей когерентного рассеяния [7] и микродеформаций образца показал, что средний размер кристаллитов составляет ~ 21 нм при деформациях ~ 0.575 %, что указывает на то, что материал находится в достаточно напряженном состоянии, а кристаллиты, визуализируемые с помощью сканирующей электронной микроскопии, организованы из большого числа монокристаллов.

На рис. 2 представлен обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр исходного образца оксида цинка, указывающий на присутствие элементов, отвечающих как химическому составу материала (Zn и O), так и являющихся следствием загрязнения его поверхности органическими компонентами (C). Достоверно идентифицируются низкоэнергетические компонен-

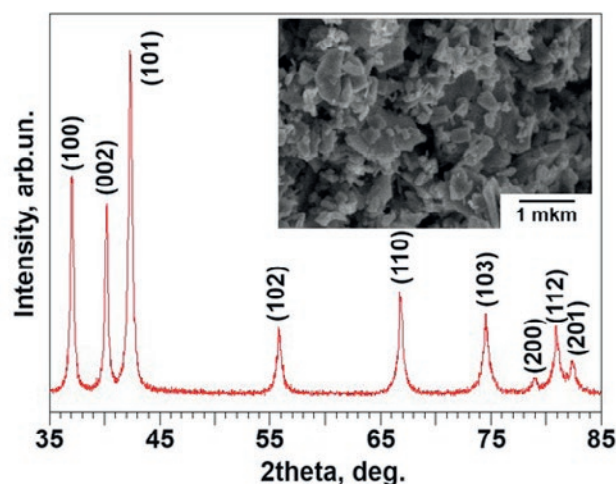


Рис. 1. Дифрактограмма образца порошка оксида цинка и микрофотография его поверхности

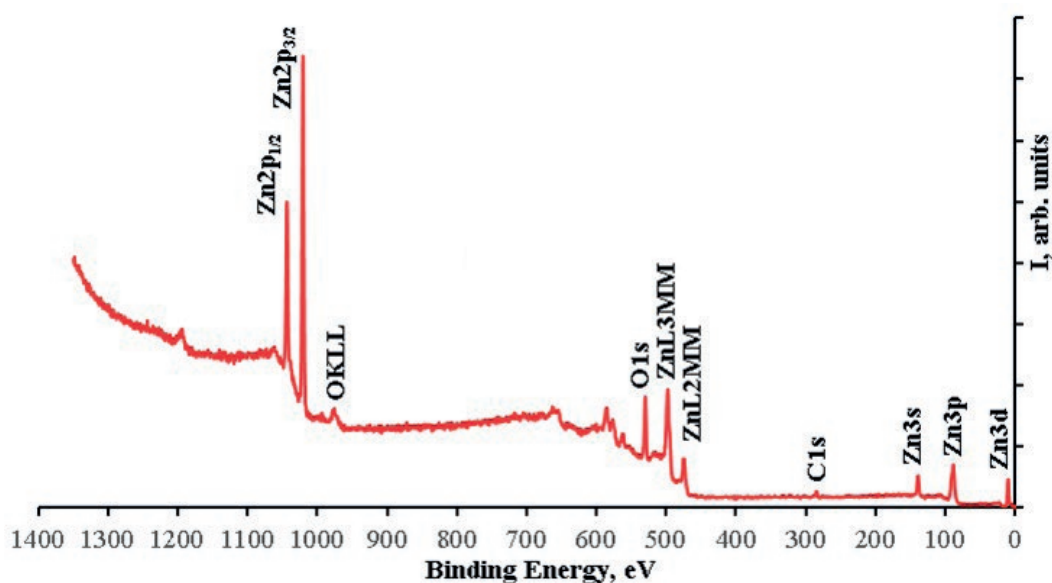


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр оксида цинка до травления ионами аргона

ты спектра, отвечающие валентной зоне ($Zn3d$, $Zn3p$, $Zn3s$), высокоэнергетические компоненты основных уровней ($Zn2p_{3/2}$ и $Zn2p_{1/2}$), а также Оже-пики, такие как Zn LMM.

Отдельные компоненты рентгеновских фотоэлектронных спектров исходного и обработанного в обоих режимах образца представлены на рис. 3, а в табл. 1 приведен химический состав. Рассмотрим особенности исходного порошка (кривая 1 рис. 3). Спектр $Zn2p$ представлен дуплетом с энергиями связи BE 1021.08 эВ ($Zn2p_{3/2}$) и 1044.50 эВ ($Zn2p_{1/2}$). Для дальнейшего анализа будем использовать $Zn2p_{3/2}$. Данная кривая имеет симметричный вид и, как правило, значение энергии связи позволяет отнести её к катиону цинка Zn^{2+} в кристаллической решетке ZnO . Тем не менее, практика показывает, при этих же значениях BE можно идентифицировать катион цинка в молекуле гидроксида $Zn(OH)_2$, поэтому достоверно отличить оксид и гидроксид цинка методом РФЭС не представляется возможным [8]. Спектр $O1s$, напротив, асимметричен, в нём можно выделить две формы: $O(lat)$ с энергией связи 529.9 эВ (соответствует аниону кислорода O^{2-} в кристаллической решетке ZnO) и $O(ads)$ с энергией связи 531.30 эВ (со-

ответствует кислороду в молекулах, адсорбированных на поверхности: OH -группах, CO_2 и т. п.) [9]. Спектр $C1s$ также асимметричен и его можно разложить на три компоненты с энергиями связи 285.00, 286.20 и 289.00 эВ: первый соответствует связям $-C-C-$ в структуре графита (является реперной точкой спектра); второй – поверхностным группам $C-H$; третий – группам $C=O$, сформированным на поверхности порошка за счёт химической адсорбции атмосферного углекислого газа [10].

Поскольку атомные доли $[Zn]$ и $[O(lat)]$ в исходном образце не равны между собой, то, исходя из соотношения в $[Zn(lat)] = [O(lat)]$ в оксиде цинка, можно предположить, что часть атомов цинка в образце не занимает позицию в кристаллической решетке, а, вероятно, находится в гидроксированном состоянии в виде $Zn(OH)_2$. Расчёт показывает, что на нетравленной поверхности лишь 45 % катионов цинка можно отнести к ZnO – табл. 2.

Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности образца при его травлении ионами аргона. Соотношение $Zn(lat)/Zn$ увеличивается при первом этапе травления с 0.45 до 0.55, при этом второй этап уже не оказывает никако-

Таблица 1. Химический состав поверхности по данным РФЭС

Образец	Zn, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	$O(lat)$, ат. %	$O(ads)$, ат. %
0	54.00	36.08	9.92	24.08	12.00
1	57.68	38.09	4.23	31.66	6.43
2	60.08	37.44	2.49	32.26	5.18

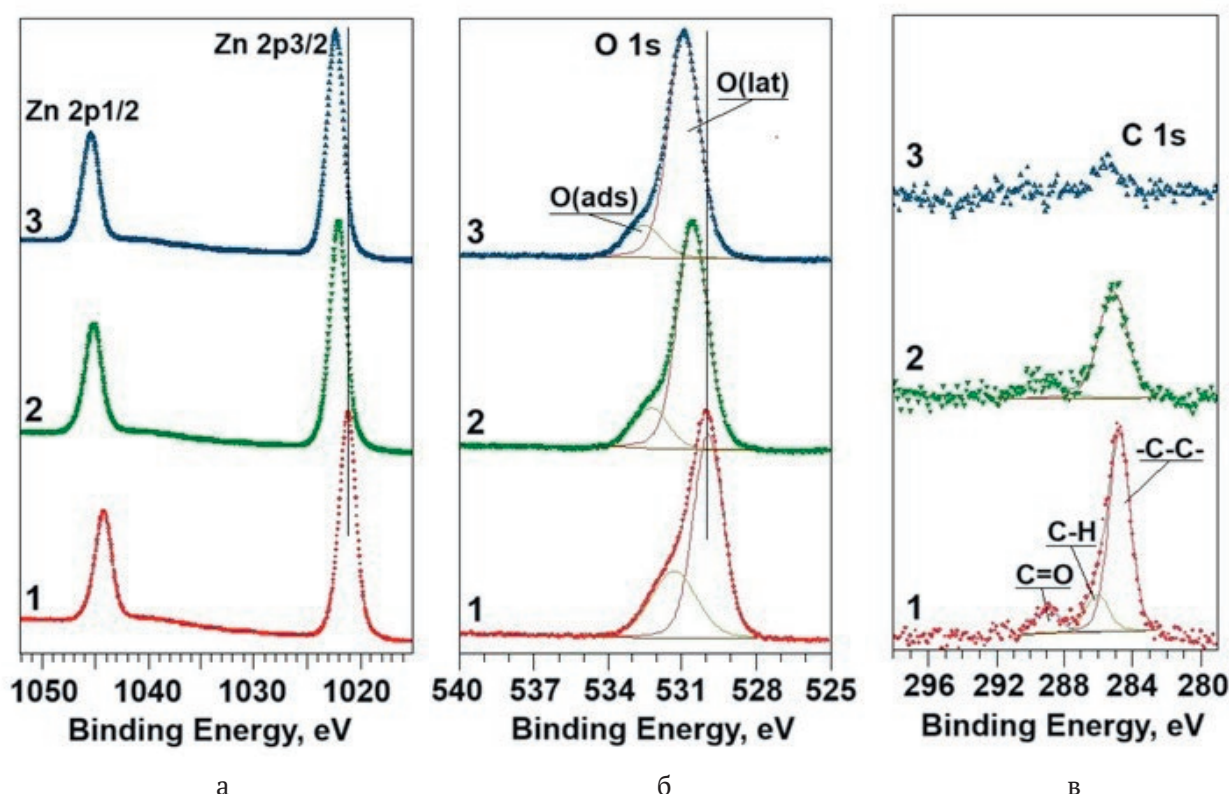


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Zn2p (а), O1s (б) и C1s (в) (кривая 1 – исходный образец; кривая 2 – травление в режиме 1; кривая 3 – травление в режиме 2)

Таблица 2. Соотношения поверхностных форм по данным РФЭС

Образец	Zn(lat)/Zn	Zn(lat)/O(ads)	Zn(lat)/C	Zn(lat)/(O(ads)+C)	BE Zn2p3/2, эВ
0	0.45	2.03	2.45	1.11	1021.08
1	0.55	4.93	7.50	2.98	1022.08
2	0.54	6.26	13.03	4.23	1022.33

го влияния на долю атомов цинка, входящих в состав оксида. По всей видимости это, в первую очередь, связано с десорбцией поверхностных гидроксильных групп, которая завершается уже на первой стадии травления, и вторая практически не влияет на этот процесс. Соотношение Zn(lat)/O(ads) показывает, что, если на исходном образце в среднем 1 атом кислорода в составе адсорбированных частиц приходился на 2 катиона Zn^{2+} в решетке ZnO, то после первого этапа травления уже на пять, а после второго – чуть более чем на шесть. Вместе с тем, что значения Zn(lat)/Zn после первого и второго этапа травления практически одинаковые, это говорит, что не все частицы O(ads) связаны непосредственно с катионами цинка в виде гидроксильных групп. Существуют иные поверхностные формы, которые, судя по химическому составу образца, содержат углерод.

Рассмотрим трансформацию соотношения Zn(lat)/C в процессе травления. В исходном образце в среднем один атом углерода приходится на 2.45 катионов цинка; первый этап травления увеличивает это число до 7.5, а второй – до ~ 13. Это показывает, что за два этапа травления возможно практически полное удаление углерода с поверхности образца как в виде остатков органических молекул и карбонатоподобных форм, так и в форме графита. Также в табл. 2 приведено соотношение Zn(lat)/(O(ads)+C), характеризующее количество адсорбированных частиц, приходящихся на катион Zn^{2+} в решетке ZnO. До травления Zn(lat) \approx (O(ads)+C), что говорит о сильной загрязнённости поверхности порошка. Первый этап обработки ионами аргона позволил снизить количество примесей на поверхности до одной частицы на три катиона Zn^{2+} , а второй – до 4.23.

Следует также отметить увеличение энергии связи $Zn2p_{3/2}$ в ходе травления (табл. 2). Этот процесс сопровождается увеличением энергии связи $O1s$ примерно на те же значения, при этом энергия связи $C1s$ не меняется. Это говорит об изменении эффективной степени окисления катиона цинка и изменении соотношения ионов Zn и O, занимающих регулярные позиции в узлах кристаллической решетке оксида. Это указывает на процесс удаления с поверхности $Zn(lat)$ и формирование вакансий в подрешетке цинка V_{Zn} [11]. В связи с этим процессом и выбрана энергия пучка ионов аргона, соответствующая току в 1 0.001 мА: при большем значении происходит не только стратификация адсорбированных частиц, но и разрушение приповерхностной структуры кристаллитов; меньшее значение не позволяет эффективно удалять поверхностные гидроксильные группы. Времена обработки в 30 и 60 с выбраны в качестве типичных, наглядно демонстрирующих физико-химические процессы, происходящие на поверхности.

4. Выводы

Методом РФЭС изучена трансформация поверхностных групп порошков оксида цинка, предварительно полученных методом механического размолота, при травлении ионами аргона. Порошки имели кристаллическую структуру вюрцита со средним размером областей когерентного рассеяния ~ 20 нм. Установлено, что на поверхности исходного образца лишь 45 % атомов цинка входило в кристаллическую решетку ZnO , остальные существовали в форме гидроксида. Первый этап травления повысил долю атомов цинка в решетке оксида до 55 %, однако второй этап не изменил этого соотношения. Детальный анализ показал, что для порошка имеется предельное соотношение, составляющее одну гидроксильную группу на 5 – 6 катионов цинка в кристаллической решетке, а более глубокая очистка от ОН-групп путём увеличения времени травления затруднительна. Напротив, атомы углерода (существуют как в виде графита, так и в составе органических молекул) и частицы кислорода, входящие в остатки органических групп в комбинации с углеродом, практически полностью удаляются с поверхности: после двух этапов травления на 13 катионов цинка приходился всего 1 атом С.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Dutta T., Noushin T., Tabassum S., Mishra S. K. Road map of semiconductor metal-oxide-based sensors: a review. *Sensors*. 2023;23(15): 6849. <https://doi.org/10.3390/s23156849>
2. Zaki R. S. R. M., Jusoh R., Chanakaewsomboon I., Setiabudi H. D. Recent advances in metal oxide photocatalysts for photocatalytic degradation of organic pollutants: a review on photocatalysts modification strategies. *Materials Today: Proceedings*. 2023;107: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.102>
3. Lu B., Zhuge F., Zhao Y., ... Lu J. Amorphous oxide semiconductors: from fundamental properties to practical applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2023;27(4): 101092. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101092>
4. Аверин И. А., Пронин И. А., Мошников В. А., ... Кузнецова М. В. Анализ каталитических и адсорбционных свойств d-металлов-модификаторов диоксида олова. *Нано- и микросистемная техника*. 2014;168(7): 47–51. EDN: SIGHHN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=sighhn>
5. Пронин И. А., Якушова Н. Д., Сычев М. М., ... Мошников В. А. Эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка, полученных методом размолота в атриторе. *Физика и химия стекла*. 2019;3(45): 274–287. <https://doi.org/10.1134/s0132665119010153>
6. Van Heerden J. L., Swanepoel R. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 1997;1-2(299): 72–77. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09281-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09281-4)
7. Holzwarth U., Gibson N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*. 2011;9(6): 534–534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>
8. Marrani A. G., Caprioli F., Boccia A., Zaroni R., Decker F. Electrochemically deposited ZnO films: an XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18: 505–513. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2281-2>
9. Das J., Pradhan S. K., Sahu D. R., ... Roul B. K. Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*. 2010;10(405): 2492–2497. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.020>
10. Au C. T., Hirsch W., Hirschwald W. Adsorption and interaction of carbon dioxide, formic acid and hydrogen/carbon dioxide mixtures on (1010) zinc oxide surfaces studied by photoelectron spectroscopy (XPS and UPS). *Surface Science*. 1988;3(199): 507–517. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90918-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90918-1)
11. Pronin I. A., Averin I. A., Karmanov A. A., ... Korotcenkov G. Control over the surface properties of zinc oxide powders via combining mechanical, electron beam,

and thermal processing. *Nanomaterials*. 2022;11(12): 1924. <https://doi.org/10.3390/nano12111924>

Информация об авторах

Пронин Игорь Александрович, д. т. н., доцент, заведующий кафедрой «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3037-3601>

pronin_i90@mail.ru

Комолов Алексей Сергеевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры «Электроника твердого тела», Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2942-9823>

akomolov07@ya.ru

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

<https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>

lenshinas@phys.vsu.ru

Якушова Надежда Дмитриевна, к. т. н., доцент кафедры «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0358-7818>

yand93@mail.ru

Карманов Андрей Андреевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет (Пенза, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8318-8149>

starosta07km1@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2024; одобрена после рецензирования 30.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 53.06

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12809>

К анализу анизотропной тепло- и температуропроводности терморасширенного графита

Д. А. Прохоров^{1,2}, М. Г. Рыбин³, С. М. Зуев^{1,2}✉

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»,
проспект Вернадского, 78, Москва 119454, Российская Федерация

²ГНЦ РФ ФГУП НАМИ – Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное
унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт,
ул. Автомотормная, 2, Москва 125438, Российская Федерация

³ООО «РУСГРАФЕН»,
проспект Биологов, 15, Московская обл., г.о. Серпухов, п. Оболенск 142279, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной статье исследована анизотропная температуропроводность фольги из терморасширенного графита (TEG) с помощью флэш-метода и проведено сравнение его структуры с плёнкой из многослойного оксида графена (GO). Продемонстрирована морфология, дифрактограмма и профилометрия поверхностей TEG и GO, произведённого по двум различным технологическим процессам – изготовление TEG осуществлялось из интеркалированного графита методом термолиза, а GO методом отслаивания оксида графита в микроволновой печи (MEGO).

Экспериментальная часть: Исследовано распределение температуры в образце TEG в результате непрерывного воздействия лазерного излучения и проведено последующее сравнение результатов с аналогичными образцами из меди и алюминия.

Выводы: Описана перспективность применения TEG в задачах теплопередачи.

Ключевые слова: двумерная аллотропная модификация углерода, графен, терморасширенный графит, анизотропия, охлаждение

Для цитирования: Прохоров Д. А., Рыбин М. Г., Зуев С. М. Анизотропная тепло- и температуропроводности терморасширенного графита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 284–292. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12809>

For citation: Prokhorov D. A., Rybin M. G., Zuev S. M. Analysis of anisotropic heat and thermal diffusivity of thermally expanded graphite. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 284–292. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12809>

✉ Зуев Сергей Михайлович, e-mail: sergei_zuev@mail.ru

© Прохоров Д. А., Рыбин М. Г., Зуев С. М., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Целью исследования является измерение анизотропных физических свойств TEG, в частности тепло- и температуропроводности, и его практическое применение. Полученная структура TEG сравнивалась со структурой GO, которая также была изучена в настоящей работе. Jackie Renteria и соавт. [1] проводили исследования ортотропии GO, в ходе которых была установлена существенная разница значений коэффициента теплопроводности GO 61 Вт/(м·К) в направлении плоскости и 0.09 Вт/(м·К) в перпендикулярном (вертикальном) направлении. Дальнейшее уменьшение содержания кислорода в GO с помощью высокотемпературной обработки до температуры плюс 1000 °С в теоретических расчётах приводит к величине коэффициента теплопроводности порядка 500 Вт/(м·К). Графен превосходит по своим теплофизическим свойствам такие металлы как медь и алюминий, что обеспечивает его применяемость в таких теплоотводящих конструкциях как радиаторы воздушного и жидкостного охлаждения.

Массовое производство GO в настоящее время осуществляется такими химическими методами как осаждение из газовой фазы и последующее осаждение графена на подложку, окисление графита и последующее восстановление из оксида графена в жидкости, применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) при расслоении графита и др. Исследуемый GO был изготовлен с использованием модифицированного метода Хаммерса ООО «ГРАФЕНОКС» [2]. Толщина изготовленного GO составляла около 10 мкм.

Массовое производство TEG, исследуемого в работе, осуществлялось ООО «Силур» из интеркалированного графита методом термоллиза. В качестве исходного материала использовался природный, явнокристаллический (крупночешуйчатый) графит, в межслоевое пространство которого внедрялись сульфит-ионы (интеркаланты) в присутствии серной кислоты H_2SO_4 . Далее окисленный графит подогревали со скоростью нагрева не менее 600 °С/с для выделения газообразных продуктов разложения H_2SO_4 . В процессе терморасширения интеркалированного графита происходило увеличение размеров кристаллитов графита вдоль одного направления более чем в 300 раз. Полученный TEG прокатывали в тонкие плёнки с поддержанием анизотропии до толщины 0.3 и 1.5 мм.

В статье также приведено сравнение морфологии боковой поверхности изготовленного TEG

и GO, в отличие от работы Teddy Tite и соавт. [3], где рассматривалась морфология графеновых нанопластин от 1 до 20 нм только фронтальной поверхности, не позволяющая определить качество наложения слоёв графена.

Измерение шероховатости боковой поверхности TEG и GO проводилась методом оптической профилометрии.

Измерение температуропроводности производилось флэш-методом, в котором возрастание температуры образца измеряется в зависимости от времени с помощью инфракрасного детектора кадмий-ртуть-теллур (МСТ).

Для получения дифрактограмм применялся рентгенодифрактометрический метод с одинаковыми условиями съёмки и щелями – как со стороны рентгеновской трубки, так и со стороны детектора устанавливалась щель Соллера.

Практические исследования проводились на основании результатов достижения максимальной температуры в образцах меди и алюминия, а также образца, образованного после прессования слоёв TEG. Изменение температуры образцов, достигавшиеся воздействием лазерного излучения, непрерывно регистрировалось тепловизором на протяжении всего эксперимента.

Известно, что сверхвысокие давления оказывают воздействия на межатомные расстояния в кристаллической решётке графена. Взаимосвязь параметра Грюнайзена с теплопроводностью описывается формулой Лейбфрида-Шлемана (1):

$$\chi = \frac{3}{10\pi^3} \frac{k_B^3 M a \theta_D^3}{h^3 \gamma^2 T}, \quad (1)$$

где χ – коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К)), θ_D – температура Дебая (К), k_B – постоянная Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), M – молекулярный вес (кг), h – постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), a – параметр кристаллической решётки (м), T – температура (К), γ – параметр Грюнайзена.

Однако стоит отметить, что параметр Грюнайзена целесообразнее воспринимать как совокупность акустического $\gamma_{ак}$, упругого $\gamma_{уп}$ и термодинамического $\gamma_{тг}$ факторов, значения которых в сумме дают различие в показаниях от 10 до 15 %. Численные значения для данных параметров представлены в работе Беломестных В. Н. и соавт. [4] и доступны для вычисления по формулам (2–4):

$$\gamma_{ак} = \frac{9}{2} \frac{x^2 - \frac{4}{3}}{x^2 + 2}, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ак}}$ – акустический параметр Грюнайзена, x – параметр, характеризующий отношение скорости распространения продольных упругих волн к поперечным.

$$\gamma_{\text{уп}} = \frac{3}{2} \frac{1+\sigma}{2-3\sigma}, \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{уп}}$ – упругий параметр Грюнайзена, σ – коэффициент Пуассона.

$$\gamma_{\text{tg}} = \frac{\alpha V}{\beta_{\text{tg}} C_V}, \quad (4)$$

где γ_{tg} – термодинамический параметр Грюнайзена, α – коэффициент теплового расширения (1/К), β_{tg} – объёмная сжимаемость (1/Па), C_V – удельная теплоёмкость при постоянном объёме (Дж/К).

В ходе работ по прессованию поликристаллического графена, изготовленного методом химического восстановления оксида графита [5], было установлено, что без учёта его анизотропных свойств, коэффициент теплопроводности составляет около 59 Вт/(м·К) (при давлении прессования до 44 МПа). Макроскопически наиболее явно анизотропия проявляется в мо-

нокристаллах, однако может наблюдаться и в поликристаллах, например, наиболее стабильная для нитрида бора гексагональная кристаллическая решётка (*h*-BN) имеет слоистую структуру с анизотропной теплопроводностью, находящейся в пределах от 200 до 500 Вт/(м·К) в направлении плоскости [6] и до 30 Вт/(м·К) во внеплоскостном направлении [7].

Изображения в плоскости сечения исследуемых образцов TEG и GO, представленных на рис. 1, создавались методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam. Как видно из рис. 2, образец GO имеет более ориентированное расположение слоёв, что способствует изучению его анизотропных свойств. Однако, ввиду малой толщины образца (около 10 мкм), не представляется возможным измерить температуропроводность флэш-методом (по крайней мере с помощью анализатора LFA 467 HyperFlash) ввиду его малой толщины. По этой причине дальнейшие измерения температуропроводности, в том числе с учётом анизотропии, проводились на образце TEG.

Для TEG измерение температуропроводности в направлении плоскости проводилось флэш-

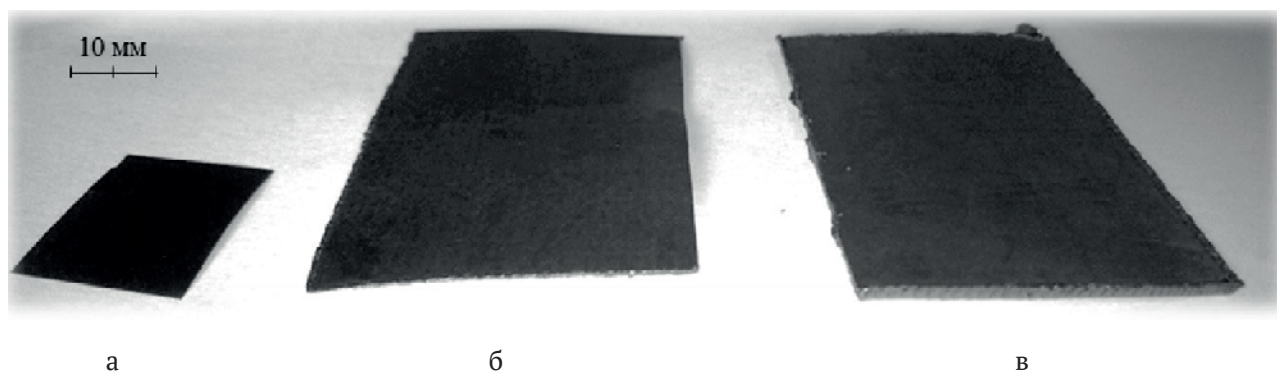


Рис. 1. Изготовленные образцы TEG и GO: а – GO толщиной примерно 10 мкм; б – TEG толщиной примерно 0.3 мм; в – TEG толщиной примерно 1.5 мм

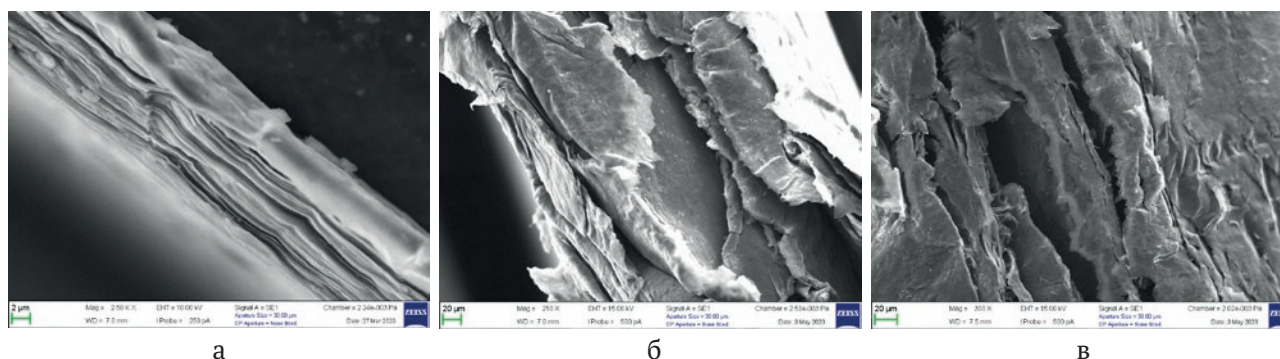


Рис. 2. Морфология боковой поверхности изготовленных образцов TEG и GO: а – GO толщиной примерно 10 мкм; б – TEG толщиной примерно 0.3 мм; в – TEG толщиной примерно 1.5 мм

методом на анализаторе LFA 467 HyperFlash при различных температурах. В отличие от методов горячей охранной зоны (GHP), греющих плит (HFM) или термостимулированного тока (ТСТ), флэш-метод (LFA) позволяет проводить точнейшие измерения температуропроводности образца в области наибольших значений.

Шероховатость поверхности в плоскости сечения исследуемых образцов определялась такими параметрами как: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений поверхности от базовой плоскости Ra , среднеквадратичное значение высот поверхности (RMS) Rq , средняя максимальная высота профиля (среднее значение из десяти максимумов и десяти минимумов поверхности) Rz и максимальная высота поверхности (расстояние между максимумом и минимумом поверхности) Rt . Создание и визуализация шероховатости поверхности осуществлялась оптическим профилометром WYKO NT 1100 бесконтактным методом – методом оптической профилометрии.

Дифрактограммы исследуемых образцов с шагом 1.2 угловой минуты, представленные на рис. 3, были получены рентгенодифрактометрическим методом при использовании рентгеновского дифрактометра ДРОН-8. Со стороны рентгеновской трубки устанавливалась щель Соллера и экваториальная щель 0.5 мм, а со стороны детектора – щель Соллера, экваториальная щель 0.05 мм и никелевый бета-фильтр.

Для проведения практических исследований распределения температуры в образцах была собрана установка с управляемым полупроводниковым лазером, структурная схема которой

изображена на рис. 4. В устройстве установлены сегментарные индикаторы величины тока, протекающего через полупроводниковый лазер, напряжения на нём, рассеивающей электрической мощности и температуры в пятне лазера. В установке главным управляющим устройством является микроконтроллер с технологией управления питанием (picoPower). В качестве связующего устройства микроконтроллера с персональным компьютером использовался преобразователь интерфейсов USB-UART с интегрированным тактовым генератором и схемой начального сброса при включении питания (Power-On Reset), выполненный на базе микросхемы. Для измерения величины протекающего через лазер тока и напряжения на нём использовался аналого-цифровой преобразователь. Величина тока, протекающего через лазер, была постоянной и составляла 1 А при напряжении 4.6 В. Для измерения температуры в пятне лазера (поверхности образца) помимо термодатчика использовался тепловизор Fluke Ti125.

2. Экспериментальная часть

Измерение коэффициента температуропроводности α образца TEG производилось установлением образца в кювету, нижняя поверхность которой нагревалась импульсами длительностью 0.6 мс лучистой энергией 10 Дж, создаваемыми ксеноновой лампой. Кювета, изготовленная из алюминия, предназначалась специально для слоистых образцов или композитов с возможностью измерения температуропроводности в разных направлениях. В последствии из многослойной модели кювета-образец с помо-

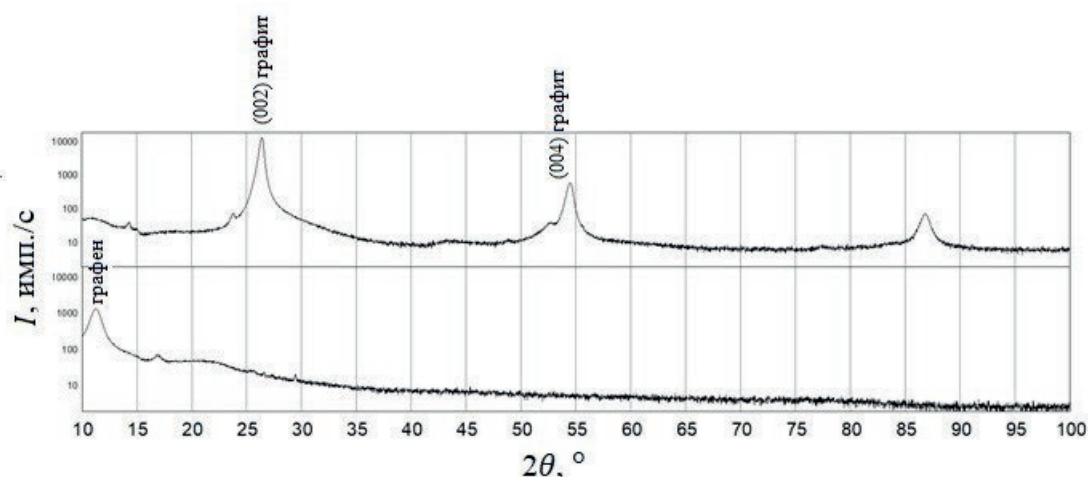


Рис. 3. Дифрактограммы изготовленных образцов TEG и GO: сверху – TEG; снизу – GO

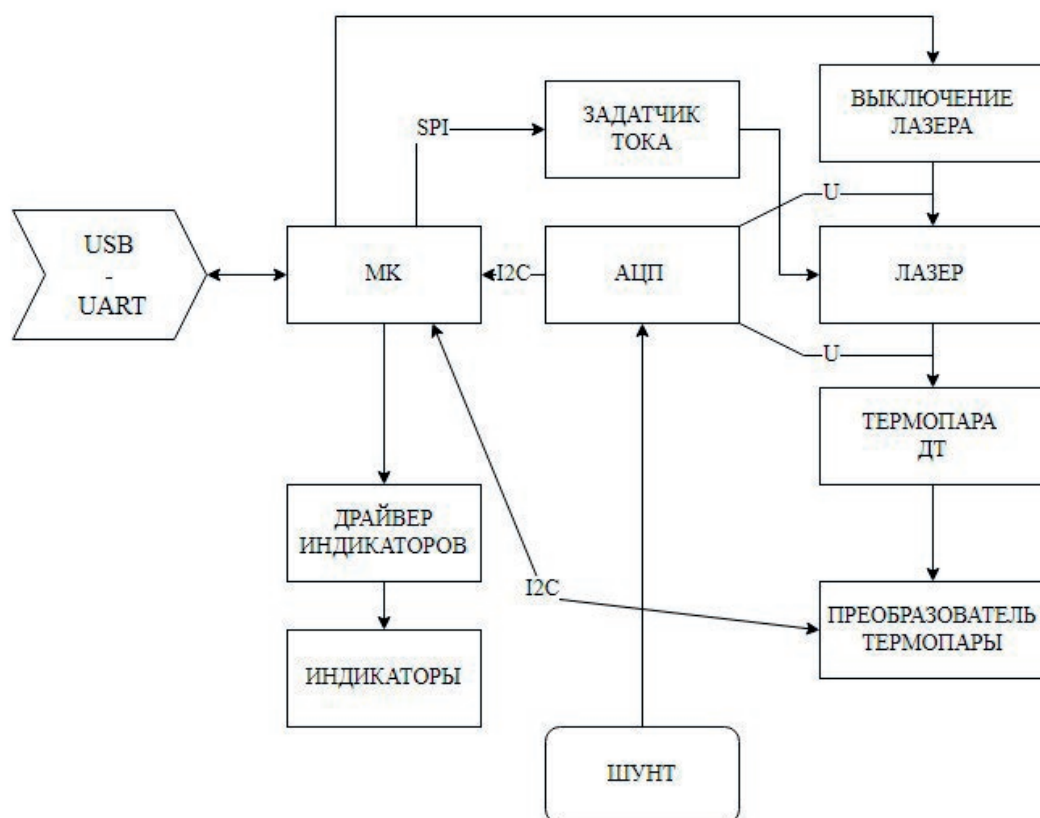


Рис. 4. Структурная схема установки с управляемым полупроводниковым лазером

стью программного обеспечения Netzsch Proteus проводилось выделение коэффициента температуропроводности образца. Программное обеспечение позволяет провести корректировку в соответствии с потерями тепла и изменения расстояния от ксеноновой лампы до образца внутри измерительной камеры. Измерения проводились после термостатирования образца в течение 60 минут при постоянной температуре +25 °С, +100 °С и +150 °С. Интервал времени между импульсами (выстрелами) τ составлял 7 минут, а их число составляло от 10 до 20 с целью получения среднего значения измеряемой величины. Плотность образцов ρ определялась после предварительного термостатирования образца в вакууме путём прямых измерений геометрических размеров образца и его массы. Теплоёмкость определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметра DSC 204 F1, в котором как образец, так и эталон (графит марки АХМ-5Q) поддерживаются при равной и постоянной температуре. Величина коэффициента теплопроводности вычислялась по формуле 5 при допущении гомогенной системы:

$$\chi(T) = \alpha(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T). \quad (5)$$

Здесь ρ – плотность образца (кг/м³), α – коэффициент температуропроводности (м/с²), C_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении (Дж/(кг·К)).

Исходя из дифрактограмм, изображённых на рис. 3, можно приближённо оценить размеры кристаллитов образцов по формуле Шеррера (6):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (6)$$

где d – средний размер областей когерентного рассеяния кристаллитов (нм), k – коэффициент формы частицы образца, λ – длина волны рентгеновского излучения (нм), β – ширина рефлекса на полувысоте (°), θ – угол дифракции (°).

Методом сканирующей электронной микроскопии можно установить не только ориентированность слоёв, как было показано на рис. 2, но и подтвердить его поликристаллическую структуру. Для изготовленных образцов была исследована морфология фронтальной поверхности образцов, характерные размеры кристаллитов,

полученных данным методом, которые также представлены на рис. 5.

Для проведения практических исследований распределения температуры в образце

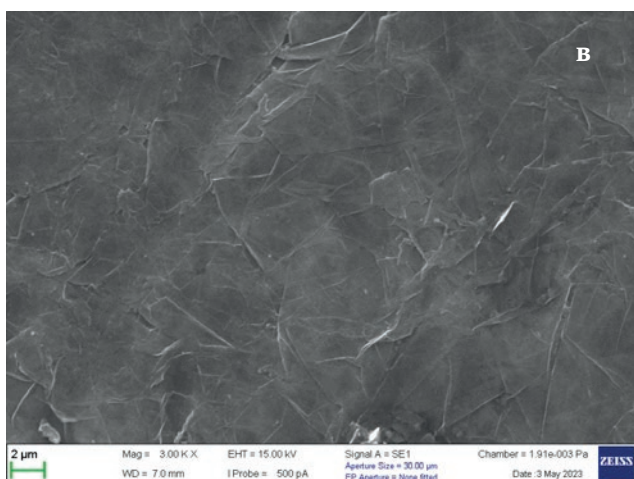
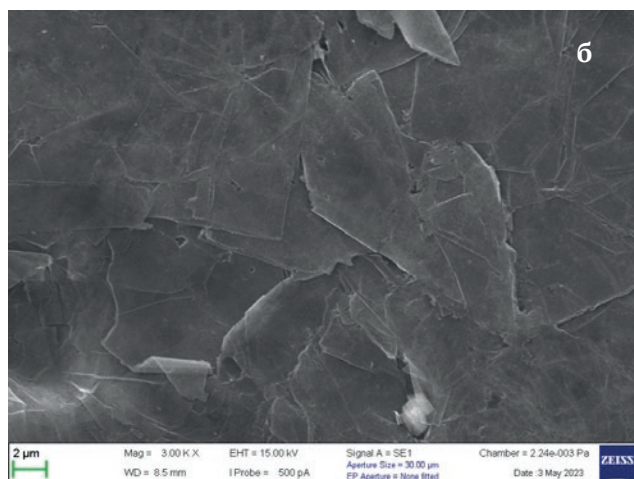
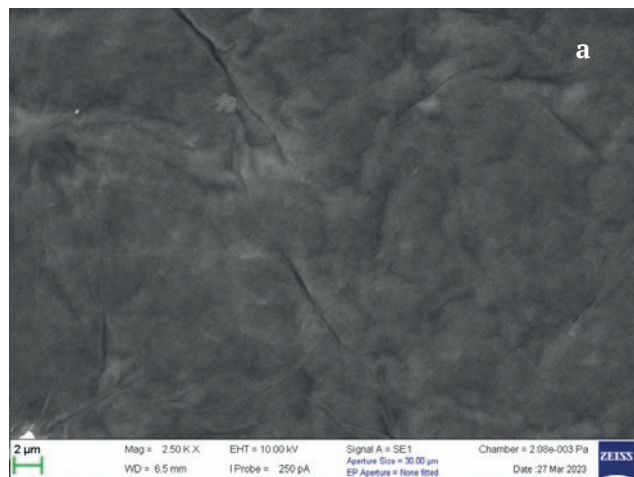


Рис. 5. Морфология фронтальной поверхности изготовленных образцов TEG и GO: а – GO толщиной примерно 10 мкм; б – TEG толщиной примерно 0.3 мм; в – TEG толщиной примерно 1.5 мм

была применена установка с управляемым полупроводниковым лазером. Образец TEG предварительно был спрессован под давлением 300 МПа до кубической формы со стороной 1.5 см. Прессование производилось на гидравлическом прессе путём однократного воздействия на 105 слоёв образца, что неизбежно приводило к уплотнению слоёв и изменению параметра Грюнайзена γ , а, следовательно, и коэффициента теплопроводности χ . Полученный образец, изображённый на рис. 6, помещался на расстоянии 10 см от источника излучения, как показано на рис. 7. После 30 секунд непрерывного воздействия лазерного излучения на образец фиксировалось максимальное значение его температуры. При большем значении коэффициента теплопроводности χ и температуропроводности α образца достигается большая максимальная температура T_{\max} . Для сравнения полученных результатов применялись также два аналогичных по форме и размеру образца из меди и алюминия.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты измерений и расчётов физических свойств исследуемого образца TEG.

Увеличение температуры таких металлов как медь, алюминий и серебро от +27 до +127 °C при-

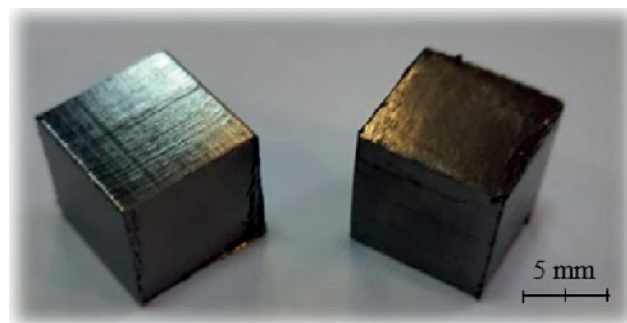


Рис. 6. Внешний вид спрессованного при давлении 300 МПа образца TEG

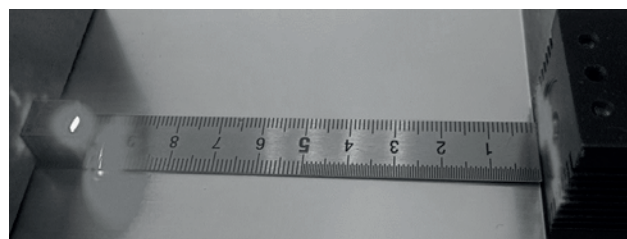


Рис. 7. Условия эксперимента по исследованию распределения температуры в образцах при воздействии на них лазерного излучения

Таблица 1. Результаты измерения физических свойств исследуемого образца TEG

ρ , кг/м ³	α , мм ² /с	χ , Вт/(м·К)	T , °C
990	$116.75 \pm \delta_\alpha$	$622.8 \pm \delta_\chi$	плюс 25
	$81.94 \pm \delta_\alpha$	$597.4 \pm \delta_\chi$	плюс 100
	$66.37 \pm \delta_\alpha$	$642.6 \pm \delta_\chi$	плюс 150

* δ_α – относительная погрешность измерения температуропроводности 3 % [8] или ± 8 % [9]

** δ_χ – относительная погрешность измерения теплопроводности 4 % [8,10] или 10.5 % [9,11], рассчитанная, исходя из суммарной погрешности по формуле (5) при пренебрежимо малой погрешности измерения плотности (около 0.2 %)

водит к уменьшению коэффициента теплопроводности на 2 % [12, с. 70] для меди и на 1.3 % [12, с. 76] для серебра, но к увеличению коэффициента теплопроводности на 1 % [12, с. 108] для алюминия. Как видно из табл. 1, увеличение температуры TEG при почти аналогичных температурах (от +25 до +150 °C) приводит к увеличению теплопроводности на 3 %, однако стоит отметить, что для получения качественной зависимости температуры от коэффициента теплопроводности TEG необходимо увеличить число проведённых измерений до нескольких десятков. В среднем, в исследуемом диапазоне температур теплопроводность образца TEG почти на треть превышает теплопроводность серебра. Стоит отметить, что изменение температуропроводности TEG в исследуемом диапазоне температур выражено более ярко. При увеличении температуры меди, алюминия и серебра от +27 до +127 °C их температуропроводность снижается на 5 % [12, с. 70], 2 % [12, с. 76] и 0.2 % [12, с. 108] соответственно, тогда как у TEG происходит на 43 % при почти аналогичных температурах.

Шероховатость боковой поверхности спрессованного образца TEG, двумерные изображения рельефа которой представлены с различными разрешениями на рис. 8, не требует дальнейшей обработки перед использованием в задачах теплопередачи.

Измерение морфологии поверхностей TEG и GO позволило определить поликристаллическую структуру с границами раздела кристаллитов.

В табл. 2 приведены результаты расчётов по дифрактограммам образцов TEG и GO, изображённым на рис. 3. Образец TEG имеет пик вблизи 26.55° (рис. 3), соответствующий фазе графита с ориентацией (002) [14], а пик вблизи 54.69° с ориентацией (004). Пики в областях от 23° до

25° и от 42° до 45° могут соответствовать как фазе графита, так и графена. Дифрактограмма образца GO имеет один интенсивный пик в области угла 11°. Исходя из более ранних исследований дифрактограмм графена [15–17], можно сделать вывод, что дифрактограмма образца TEG соответствует дифрактограмме графита, но достоверно нельзя сказать и об отсутствии в нём графена. Дифрактограмма образца GO соответ-

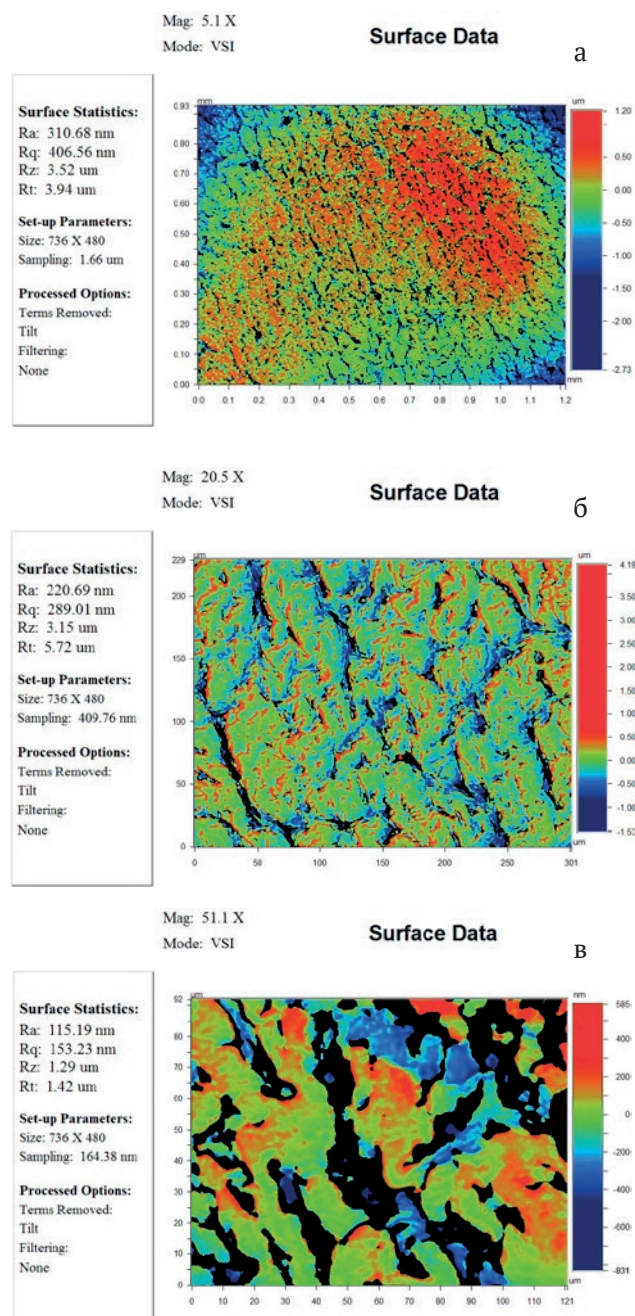
**Рис. 8.** Шероховатость боковой поверхности спрессованного образца TEG с различными разрешениями: а – 5.1 X; б – 20.5 X; в – 51.1 X

Таблица 2. Результаты расчётов по дифрактограммам исследуемых образцов

Образец	K	a , нм	2θ , °	β , °	d , нм
рис. 2б	0.94	$0.1541 \pm \Delta_\alpha$	$26.41 \pm \Delta_\theta$	0.4356	19.57
рис. 2а	0.94	$0.1541 \pm \Delta_\alpha$	$11.24 \pm \Delta_\theta$	1.2644	6.59

* Δ_α – абсолютная погрешность измерения параметра кристаллической решётки 0.0001 нм [13]

** Δ_θ – абсолютная погрешность измерения угла дифракции 0.01 % [13]

ствуется дифрактограмме графена, причём без содержания графита.

При исследовании распределения температуры в образце спрессованного TEG при непрерывном воздействии лазерного излучения была получена термограмма, изображённая на рис. 9. В результате непрерывного воздействия лазерного излучения за 30 секунд была зафиксирована максимальная температура в данном образце плюс 31.2 °C, тогда как в аналогичных образцах, изготовленных из меди и алюминия, она составляла плюс 29.0 °C и плюс 28.4 °C соответственно.

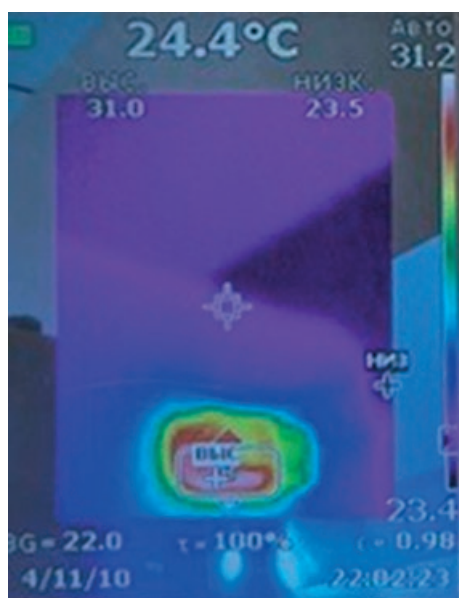


Рис. 9. Термограмма распределения температуры в образце спрессованного TEG, при воздействии непрерывного лазерного излучения

4. Выводы

Применение анизотропных свойств TEG в направлении плоскости позволяет на порядок увеличить теплопроводность, что обуславливает его применение как материала, заменяющего медь в таких конструкциях, как теплораспределительные крышки (IHS), радиаторы охлаждения простейшей формы, термоинтерфейсы (TIM).

В качестве особенностей, ограничивающих применение TEG, целесообразно упомянуть его

как хорошего проводника электрического тока, и проблемы в изготовлении из него сложных по форме конструкций.

Несмотря на то, что ввиду малой толщины (около 10 мкм) для образца GO не представляется возможным измерить температуропроводность флэш-методом (по крайней мере с помощью анализатора LFA 467 HyperFlash) ввиду его малой толщины, однако теплофизические свойства данного образца могут превосходить теплофизические свойства образца TEG. Произвести аналогичные измерения образца TEG для образца GO возможно также путём прессования множества GO при высоких давлениях (вплоть до нескольких ГПа).

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. Renteria J. D., Ramirez S., Malekpour H., ... Balandin A. A. Anisotropy of thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature. *Advanced Functional Materials*. 2015;25(2): 4664. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501429>
2. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Baskakova Y. V., ... Kovalev I. D. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *Journal of Power Sources*. 2015;279: 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.032>
3. Tite T., Chiticaru E. A., Burns J. S., Ionita M. Impact of nano-morphology, lattice defects and conductivity on the performance of graphene based electrochemical biosensors. *Journal of Nanobiotechnology*. 2019;17(101): p. 5. <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0535-6>
4. Беломестных В. Н., Теслева Е. П. Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена твердых тел. *Известия Томского политехнического университета*. 2003;306(5): 8–12. EDN: HTNCZD. Режим доступа: <https://elibrary.ru/htnczd>

5. Prokhorov D. A., Zuev S. M. Investigation of the characteristics of a graphene-based thermal interface for cooling integrated microcircuits. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023;59(2): 155–162. <https://doi.org/10.1134/s2070205123700247>

Donghua L., Xiaosong C., Yaping Y., ... Dacheng W. Conformal hexagonal-boron nitride dielectric interface for tungsten diselenide devices with improved mobility and thermal dissipation. *Nature Communications*. 2019;10(1188): 2. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09016-0>

7. Sarkarat M., Lanagan M., Ghosh D., Lottes A., Budd K., Rajagopalan R. Improved thermal conductivity and AC dielectric breakdown strength of silicone rubber/BN composites. *Composites Part C: Open Access*. 2020;2: 100023. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100023>

8. Light-flash-apparatus LFA 467 HyperFlash-Series methods, techniques, applications for temperature and warmth factors. Netzsch. 0823. Available at: https://analyzing-testing.netzsch.com/Resources/Persistent/3/6/7/f/367f54b9bc7fc3a5b36f6b41191f5dbaf802ecb7/LFA_467_HyperFlash_en_web.pdf

9. Описание типа средства измерений. Измерители теплофизических параметров модификации LFA 467 HyperFlash / ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Свидетельство об утверждении типа средств измерений № 57491-14. 2022.

10. Technical Specifications DSC 204 F1 Phoenix / Netzsch. 0222. Режим доступа: https://analyzing-testing.netzsch.com/Resources/Persistent/b/8/6/c/b86c2a6637064b1361d580c2bc05367072b194d6/Key_Technical_Data_en_DSC_204_F1_Phoenix.pdf

11. Описание типа средства измерений. Калориметры дифференциальные сканирующие модификаций DSC 200 F3, DSC 204 F1, DSC 204 HP, DSC 404 C, DSC 404 F1, DSC 404 F3 / ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Свидетельство об утверждении типа средств измерений № 54912-13. 2023.

12. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд., М.: Металлургия. 1989. 384 с.

13. Описание типа средства измерений. Дифрактометры рентгеновские модели ДРОН-8Н и ДРОН-8Т / ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Свидетельство об утверждении типа средств измерений № 82575-21. 2023.

14. Fayos J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;148(2): 278–285. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8448>

15. Siburian R., Sihotang H., Lumban S. R., Supeno M., Simanjuntak C. New route to synthesize graphene nano sheets. *Oriental Journal of Chemistry*. 2018;34(1): 182–187. <https://doi.org/10.13005/ojc/340120>

16. Fentaw T. E., Worku D. A. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: a convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2017;4(1): 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>

17. Aftab A., Sadeeq U., Abrar K., ... Qipeng Y. Graphene oxide selenium nanorod composite as a stable electrode material for energy storage devices. *Applied Nanoscience*.

2020;10: 1243–1255. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01204-0>

Информация об авторах

Прохоров Дмитрий Андреевич, аспирант кафедры оптико-электронных приборов и систем, МИРЭА - Российский технологический университет, главный специалист ФГУП «НАМИ», (Москва, Российская Федерация). prohorovdmitrii97@yandex.ru

Рыбин Максим Геннадьевич, к. ф.-м. н., заместитель генерального директора по науке, ООО «Русграфен» (Московская обл., г.о. Серпухов, п. Оболенск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1529-5326>

rybin@rusgraphene.ru

Зуев Сергей Михайлович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптико-электронных приборов и систем, МИРЭА - Российский технологический университет, начальник управления ФГУП «НАМИ», (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7033-1882>

sergei_zuev@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2024; одобрена после рецензирования 30.01.2025; принята к публикации 17.02.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 54-44

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12806>

Структуры для фотокатализа на основе ZnO с наночастицами Ag

Д. Г. Радайкин[✉], В. А. Мошников

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
имени В. И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, дом 5 литера Ф, Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Наночастицы серебра являются перспективным компонентом для улучшения каталитических характеристик полупроводниковых материалов за счет эффекта плазмоники. Целью данной работы установление закономерностей влияния осажденного серебра на каталитическую активность оксида цинка.

Экспериментальная часть: Проведен синтез образцов с различным содержанием серебра от 0.2 до 2 мас. %. Для характеристики поверхности образцов были получены СЭМ снимки и АСМ сканы порошков. Для анализа состава были получены EDX спектры и элементное картирование. В результате было подтверждено равномерное осаждение серебра на поверхности оксида цинка и соответствие расчетного состава с полученным. Активность катализатора оценивали по степени деградации органического красителя Родамина 6G.

Выводы: Проанализирован эффект осажденного серебра на поверхность ZnO. При осаждении 0.2 мас. % серебра активность возрастает на 58 %, а при добавлении 2 мас. % приводит к росту активности на 92 %. Согласно полученным данным, было установлено положительное влияние осажденного серебра на фотокаталитическую активность оксида цинка. Зависимость изменения активности от количества серебра выходит на насыщение при достижении 2 мас. % серебра.

Ключевые слова: оксид цинка, наночастицы серебра, фотокатализ, гетеропереход, экология

Для цитирования: Радайкин Д. Г., Мошников В. А. Структуры для фотокатализа на основе ZnO с наночастицами Ag. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 293–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12806>

For citation: Radaykin D. G., Moshnikov V. A. Structures for photocatalysis based on ZnO with Ag nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 293–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12806>

✉ Радайкин Дмитрий Геннадьевич, e-mail: dima19980219@gmail.com

© Радайкин Д. Г., Мошников В. А., 2025



1. Введение

Среди глобальных вопросов, стоящих перед человечеством, первостепенными являются вопросы экологии и энергетики. Уровень потребления ресурсов и энергии, а соответственно и отходов, растет огромными темпами. Существенный процент сбрасываемых отходов составляют синтетические красители, антибиотики и микропластики, которые представляют собой токсичные вещества, опасные для флоры и фауны. Они оказывают негативный эффект на водную среду, уменьшая уровень кислорода в ней, и приводят к генетическим мутациям из-за своих канцерогенных свойств. В связи с этим остро стоит задача по их нейтрализации. Для очистки сточных вод используются различные методы, такие как биологическая и физико-химическая обработка. Однако из-за токсичности и сложной молекулярной структуры загрязнителей требуются современные и высокоэффективные методы очистки, такие как фотокатализ.

Фотокатализ, благодаря своей способности работать в условиях зеленой энергии, является одним из ключевых направлений в области восстановления окружающей среды. На данный момент проделан значительный объем работ по проектированию и разработке фотокатализаторов для таких применений, как деградация и трансформация опасных органических веществ, генерация водорода, а также восстановление CO_2 и NO_x [1, 2].

Фактором, снижающим фотокаталитическую активность, является рекомбинация электронно-дырочных пар (экситонов). Эффективным методом является создание интерфейса на границе двух материалов с различной шириной запрещенной зоны, что позволяет получить гетеропереход и пространственно разделять фотогенерированные заряды за счет внутреннего электрического поля. Это приводит к увеличению времени жизни экситонов [3]. Различные типы гетеропереходов, такие как барьер Шоттки [4], гетеропереходы с *p-n* переходом (или изотипные) [5], Ван-дер-Ваальсовы [6] и фасетные гетеропереходы [7] проектируются и исследуются в зависимости от конкретных целей для их применения. Каждый тип имеет свои преимущества и недостатки, поэтому правильный выбор гетероперехода имеет важное значение. В современном нанофотокатализе находят широкое применение полупроводниковые материалы, особенно оксиды металлов [8], перовскиты [9], халькогениды [10], а также иерархические

структуры: металлоорганические каркасы (MOF) [11], ковалентные органические каркасы (COF) [12] и MXenes [13].

Наноархитектоника является передовым направлением в области дизайна новых материалов, в том числе и гетероструктур. В рамках данной концепции рассматриваются следующие подходы, такие как атомно-молекулярный дизайн, нетрадиционные механизмы роста, включая ориентированное сращивание и образование мезокристаллов, использование коллоидных квантовых точек для расширения оптического диапазона чувствительности пористых иерархических структур и золь-гель технологии для получения новых наноструктурированных материалов с необходимыми свойствами [14–16].

Оксид цинка среди полупроводниковых материалов выделяется сильной окислительной способностью, отличными оптоэлектронными и каталитическими свойствами, высокой химической стабильностью, нетоксичностью и низкой стоимостью [17, 18]. Наночастицы ZnO, являющиеся, как правило, полупроводниками *n*-типа, имеют ширину запрещенной зоны 3.37 эВ и множество активных каталитических центров. Однако фотокаталитическая активность материала ограничивается способностью поглощать электромагнитное излучение. Свойства данного материала имеют сильную зависимость от структуры собственных точечных дефектов, эта особенность привела к разработкам различных методик по модификации поверхности образцов ZnO [19–20]. Например, при помощи механической активации, облучением электронным лучом или отжигом возможно достичь изменения концентраций вакансий кислорода на поверхности материала, появления новых адсорбционных центров и изменения типа проводимости [21, 22].

Модифицирование ZnO металлическими элементами, такими как Au, Ag и Cu, может привести к улучшению фотокаталитических характеристик материала за счет изменения в зонной структуре и наличию плазмонного эффекта. Наночастицы серебра являются наиболее интересными среди других наночастиц металлов. Они привлекли внимание из-за их уникальной электропроводности, химической стабильности, каталитической и противомикробной активности [23]. Создание композитов на основе ZnO с добавлением Ag приводит к изменению свойств полупроводникового материала. Они выступают в качестве модификатора реакцион-

ных центров и также служат катализатором разложения загрязняющих веществ [24]. Металлические островки на поверхности ZnO захватывают фотоиндуцированные носители зарядов и усиливают поглощение света, при этом оба эффекта ускоряют окислительно-восстановительные реакции и усиливают фотокаталитическую эффективность материала [25–27].

Анализируя работы в данном направлении, можно отметить, что осаждение и внедрение наночастиц благородных металлов являются перспективными способами усиления фотокаталитической активности материала. Так, в работе [28] для синтеза образцов ZnO, содержащих серебро, использовался метод соосаждения. Образцы обладали мелкой дисперсностью и имели вид хлопьев. Исследование активности проводили при помощи метилового синего. В результате добавление серебра привело к росту активности с 87.7 до 97.7 % при повышении концентрации серебра до 1 мас. % при прочих равных условиях исследования активности катализатора. В исследовании [29] использовался метод фотоосаждения для получения оксида цинка с серебряными наночастицами на поверхности. Наличие серебра привело к положительному влиянию на характеристики образцов. Было отмечено, что повышение количества серебра до 1 мас. % приводит к заметному росту фотокаталитической активности, но при этом дальнейшее повышение количества серебра ведет к понижению активности. Объясняется это блокировкой активных центров оксида цинка.

В ходе данной работы были получены образцы ZnO-Ag с различной массовой долей серебра методом химического восстановления наночастиц серебра. Данный метод является простым для получения композита оксида цинка с серебром.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика синтеза

В качестве основы композита был использован коммерческий порошок ZnO ГОСТ 10262-73, «чистый» согласно химической классификации. Содержание основного вещества не менее 99 %. Удельная поверхность 8–10 м²/грамм.

Для установления корреляции между составом композита ZnO-Ag и изменением его активности были синтезированы образцы с различной массовой долей серебра. Композиты были получены путем восстановления серебра из соли AgNO₃ при помощи NaBH₄ на поверхности ZnO

в присутствии стабилизатора поливинилпирролидона (PVP) по следующей методике:

1) навеску ZnO диспергировали в дистиллированной воде на УЗ-ванне в течение нескольких минут;

2) AgNO₃ предварительно растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды при помощи УЗ-ванны;

3) полученный раствор AgNO₃ добавляли к ZnO и активно перемешивали в течение часа;

4) для предотвращения активной агломерации серебра во время восстановления добавляли раствор PVP, который брался эквимолярно AgNO₃;

5) итоговый раствор перемешивали в течение часа;

6) для восстановления серебра использовали раствор NaBH₄ эквимолярный AgNO₃;

В результате получались образцы с различным соотношением компонентов.

3. Результат и обсуждение

3.1. Характеризация образцов

Полученные образцы имели разную окраску, начиная от бледно-желтого до темно-серого. Наличие желтого оттенка можно считать косвенным признаком восстановления наночастиц серебра на поверхности субстрата. В табл. 1 приведены внешние характеристики полученных образцов.

При помощи сканирующего электронного микроскопа фирмы Bruker были получены СЭМ снимки поверхности исследуемых образцов (рис. 1). Первичный анализ снимков показал, что используемый субстрат является мелкодисперсным порошком. Согласно полученному снимку чистого оксида цинка при 5000-кратном увеличении можно отметить, что размер частиц ZnO лежит в субмикронной области. Анализ снимков модифицированных образцов (рис. 1б-г) позволяет сделать аналогичный вывод о дисперсности образцов.

Таблица 1. Характеристика синтезированных образцов

Образец/элемент	Содержание серебра, массовый %	Цвет порошка
ZnO	0	Белый
ZnO-Ag-0.2	0.2	Светло-желтый
ZnO-Ag-0.5	0.5	Желтый
ZnO-Ag-2	2	Темно-серый

Для получения дополнительной информации о поверхности порошкового катализатора было проведено сканирование поверхности при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Prima фирмы «НТ-МДТ». Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. В результате были получены сканы поверхности образца ZnO-Ag-2 (рис. 2). Анализ сканов позволил получить дополнительную информацию о поверхности образца: порошок имеет как крупные обра-

зования более 1 мкм, так и более мелкие размером примерно 200 нм. Данные, полученные на основе этих сканов, не дают достоверного подтверждения об осаждении наночастиц серебра на поверхности субстрата.

Для подтверждения наличия серебра на поверхности синтезированных образцов был проведен энергодисперсионный анализ (EDX). Локальный химический состав был оценен по EDX спектрам синтезированных образцов, которые

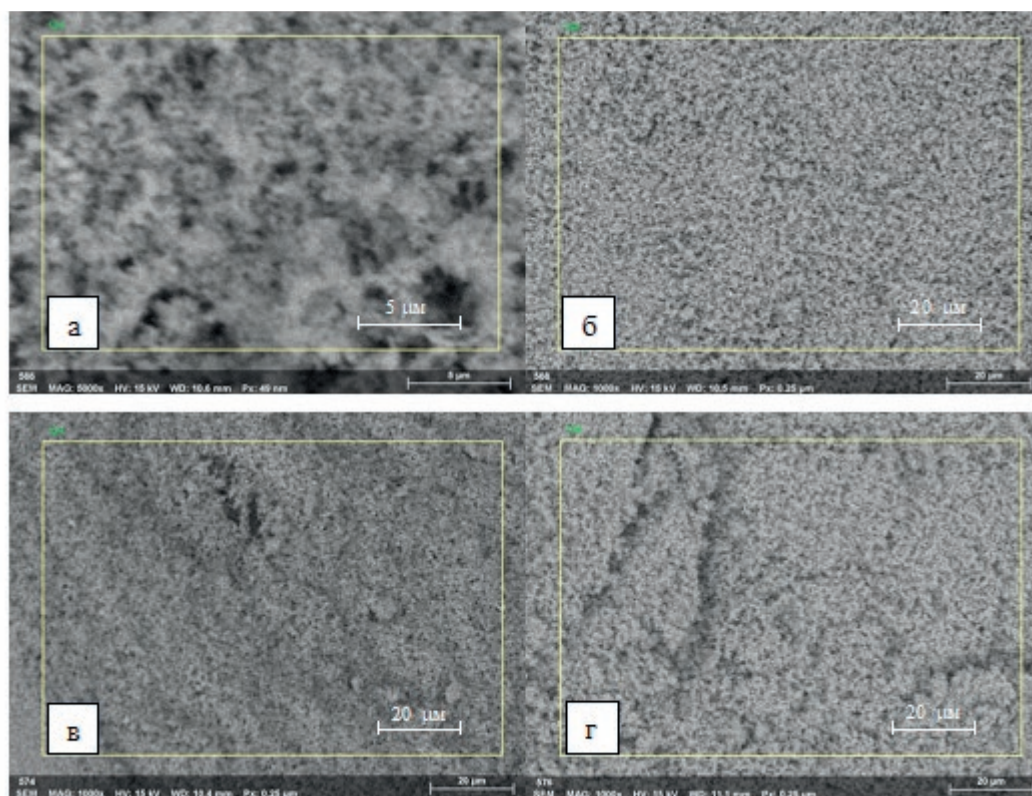


Рис. 1. СЭМ снимки образцов: а) – чистый ZnO; б) – ZnO-Ag-0.2; в) – ZnO-Ag-0.5; г) – ZnO-Ag-2

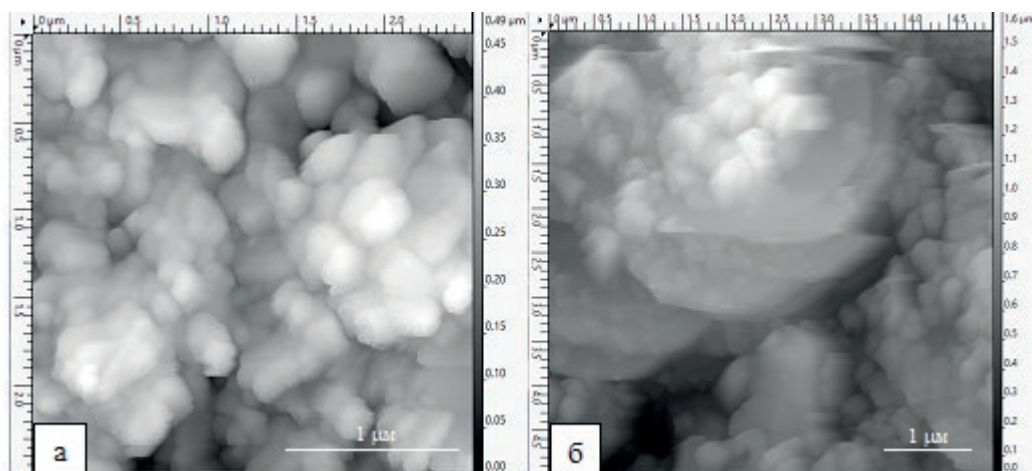


Рис. 2. Скан АСМ поверхности образца ZnO-Ag-2. Площадь сканирования а) – 2.5x2.5 мкм, б) – 5x5 мкм

представлены на рис. 3. В спектре EDX для чистого образца ZnO (рис. 3а) хорошо различимы основные элементы Zn, O, но также имеют место быть C, Al и Si. Наличие углерода, алюминия и кремния связано с особенностями подложки, на которую были нанесены образцы.

EDX спектр образца ZnO-Ag-0.2 представлен на рис. 3б. Спектральная картина образца показывает, что кроме примеси C и Al, наблюдаются характерные рентгеновские линии, соответствующие Ag (около 0.25 КэВ и 3 КэВ). EDX спектры остальных образцов также показывают наличие серебра в полученных образцах (рис. 3в, г). На основе полученных спектров был произведен количественный анализ образцов. Рассчитанные значения массовых процентов элементов приведены в табл. 2.

При помощи элементного картирования образца ZnO-Ag-0.2 удалось оценить равномерность восстановления наночастиц Ag (рис. 4). Полученная элементная карта подтверждает нали-

чие однородно распределенного серебра на поверхности субстрата.

Согласно полученным массовым процентам элементов композита (табл. 2), рассчитанных на основе спектров EDX, можно отметить, что состав синтезированных образцов соответствует расчетному составу. Полученные данные позволяют достоверно выявить взаимосвязь между изменением фотокаталитической активности композита и количеством осажденного серебра.

3.2. Оценка фотокаталитической активности образцов

Оценка активности образцов проводилась на основе фотокаталитического процесса разложение Родамин 6G (R6G). Исходная концентрация органического красителя составляла 21 ± 0.64 мкмоль/литр, объем раствора составлял 75 мл. Оценка изменения концентрации красителя проводилась с помощью спектрофотометра ПЭ 5400УФ. Родамин 6G имеет ярко выраженный

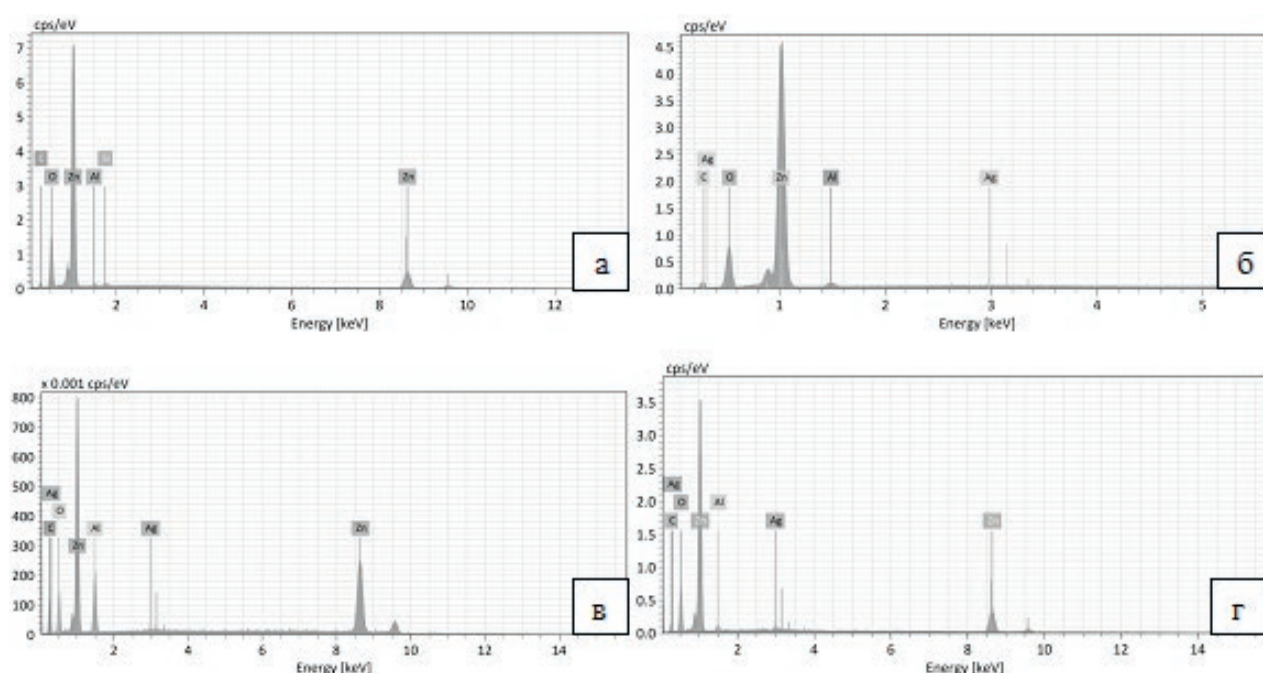


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры EDX а) – чистого ZnO; б) – ZnO-Ag-0/2; в) – ZnO-Ag-0/5; г) – ZnO-Ag-2

Таблица 2. Процентное соотношение элементов композита согласно спектрам EDX

Образец/элемент	Zn (мас. %)	O (мас. %)	Ag (мас. %)
ZnO	77	23	–
ZnO-Ag-0.2	86	15	0.13
ZnO-Ag-0.5	86.65	13	0.35
ZnO-Ag-2	80.5	17.12	2.38

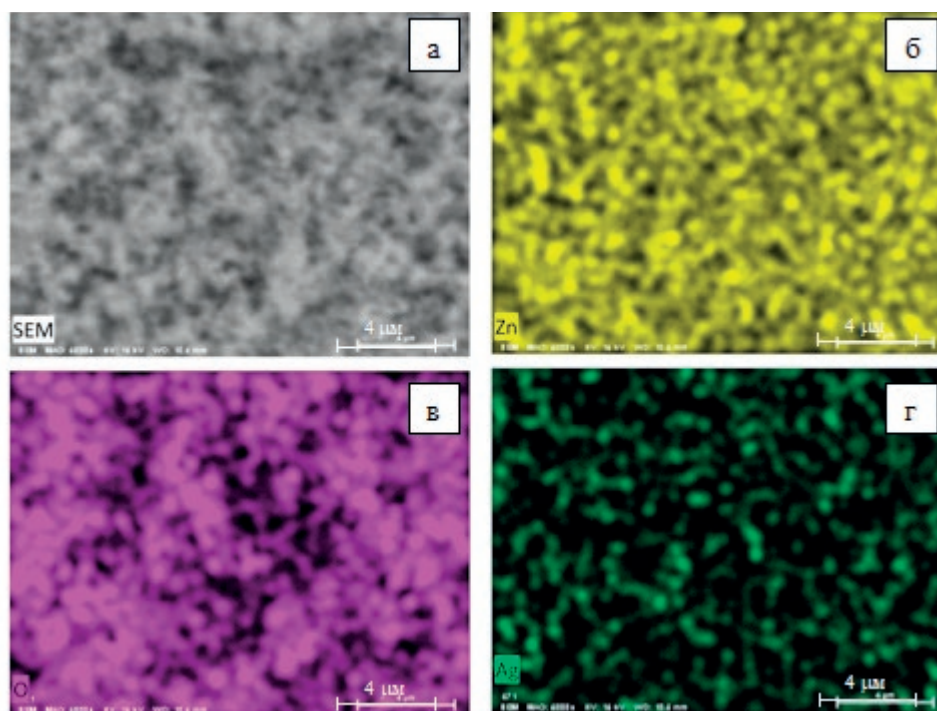


Рис. 4. Элементная карта ZnO-Ag-0,2: а) – СЭМ снимок поверхности; карта концентраций элементов: б) – Zn; в) – O; г) – Ag

пик поглощения (526 нм), и его интенсивность бралась для расчета концентрации по закону Бугера–Ламберта–Бера. Измерение спектральной характеристики Родамина 6G проводилось через 5 и 10 минут после начала облучения катализатора УФ-светом. В качестве источника излучения брался УФ-диод с длиной волны 365 нм и мощностью 4.9 Вт. Фотокаталитическое разложение исследовалось при постоянном перемешивании. Масса катализатора составляла 5.3 ± 0.2 мг. Исследование проводилось не менее трех раз для каждого из образцов для получения более точных данных об их активности.

Так как за основу синтезированных катализаторов брался один и тот же коммерческий оксид цинка с одинаковой удельной поверхностью, то в качестве сравнительной характеристики была использована весовая активность. В табл. 3 представлены результаты расчетов.

Анализ полученных результатов показал, что средняя активность композитного материала превышает активность исходного субстрата на 58 % (образец ZnO-Ag-0.2). С ростом количества осажденного серебра от 0.2 до 2 % активность композита повышается с 58 до 92 %. Эта зависимость имеет нелинейный характер и начинает выходить на насыщение после 2 мас. % осажденного серебра (рис. 5). Согласно полученной зависимости, можно отметить, что дальнейшее увеличения количества серебра не приводит к существенному росту активности композитного материала, напротив, возрастает вероятность нежелательного перекрытия активных каталитических центров оксида цинка.

Для получения более полных данных о синтезированных катализаторах была изучена кинетика протекания реакции. Кинетика фоторазложения красителей обычно описывается моде-

Таблица 3. Сводная таблица результатов исследования активности образцов

Образец	Весовая активность (300 с), мкмоль/(грамм·сек)	Весовая активность (600 сек), мкмоль/(грамм·с)	Константа скорости, мин ⁻¹
ZnO	0.3447	0.2348	0.0660
ZnO-Ag-0.2	0.5461	0.3330	0.1030
ZnO-Ag-0.5	0.6265	0.3648	0.1350
ZnO-Ag-2	0.6611	0.3945	0.1631



Рис. 5. График зависимости активности композита от содержания серебра

лю Люнгмюра–Хиншельвуда и аппроксимируется кинетическим уравнением:

$$-dC/dt = k_1 K_a C_1 + K_a C,$$

где C – текущая концентрация красителя в момент t , k_1 – константа скорости процесса, K_a – константа адсорбционного равновесия.

При низкой концентрации красителя ($C \ll 1$ мМ) уравнение упрощается до уравнения псевдо-первого порядка скорости процесса:

$$\ln(C/C_0) = k_1 K_a t = k_{app} t,$$

где k_{app} – константа скорости псевдо-первого порядка.

На рис. 6 приведен график зависимости $\ln(C/C_0) = f(t)$, построенный на основании экспериментальных данных. При помощи линейной аппроксимации были определены константы скорости для исследуемых образцов, рассчитанные значения были занесены в табл. 3. Так как константа скорости численно равна скорости реакции, то значение константы позволяет оценить влияние катализатора на скорость процесса фотодегradации красителя. На основе полученных данных можно сказать, что осаждение 0,2 мас. % серебра приводит к ускорению реакции фотокаталитической дегradации на 56 %, а при достижении 2 мас. % скорость увеличивается на 147 %.

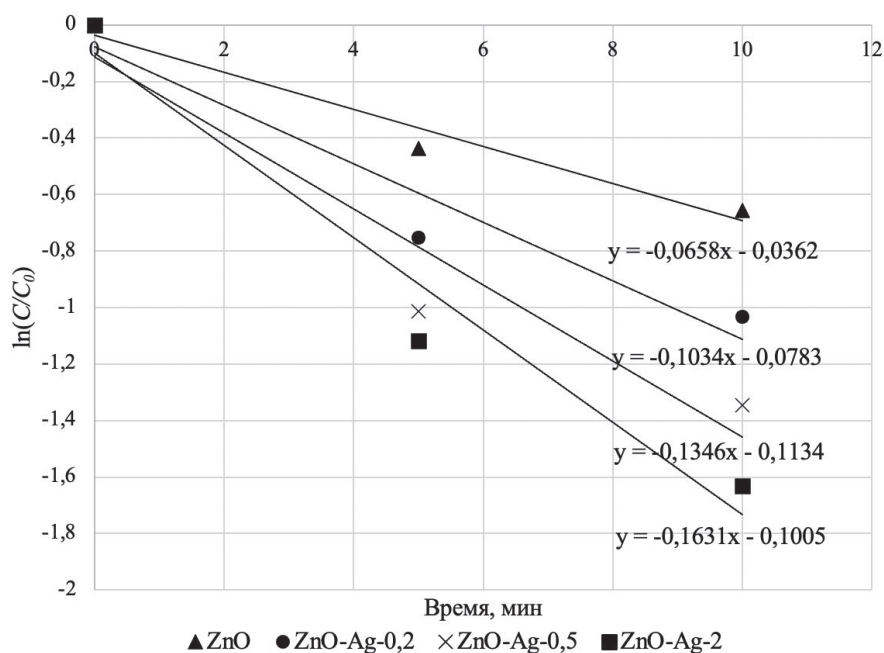


Рис. 6. График зависимости $\ln(C/C_0) = f(t)$

4. Выводы

В ходе данной работы были синтезированы образцы композитов с различным содержанием серебра на его поверхности. По спектрам EDX оценено количество серебра в композите. Полученные результаты сопоставляются с расчётными значениями и позволяют выявить корреляцию между количеством серебра и изменением активности композита. Для подтверждения равномерности восстановления серебра была получена элементная карта образца ZnO-Ag-0.2.

Анализ активности композитов, содержащих серебро, показал положительное влияние осажденного серебра на свойства оксида цинка. С ростом количества серебра наблюдается повышение каталитической активности. Образец ZnO-Ag-2 имеет весовую активность выше на 92 % по сравнению с исходным ZnO и увеличивает скорость фотокаталитической дегградации на 147 %. Согласно имеющейся зависимости активности от количества серебра можно отметить, что 2 мас. % оптимальное предельное значение, при котором происходит существенное повышение активности композита.

Заявленный вклад авторов

Радайкин Д. Г. – проведение эксперимента, написание обзора, итоговые выводы. Мошников В. А. – научное руководство, постановка задач и обсуждение результатов, 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. Tao Y., Ma Z., Wang W. Nickel phosphide clusters sensitized TiO₂ nanotube arrays as highly efficient photoanode for photoelectrocatalytic urea oxidation. *Advanced Functional Materials*. 2023;33(9): 2211169. <https://doi.org/10.1002/adfm.202211169>
2. Li S., Shang H., Tao Y., ... Li H. Hydroxyl radical-mediated efficient photoelectrocatalytic NO oxidation with simultaneous nitrate storage using a flow photoanode reactor. *Angewandte Chemie*. 2023;62: e202305538. <https://doi.org/10.1002/ange.202305538>
3. Wadsworth A., Hamid Z., Kosco J., Gasparini N., McCulloch I. The bulk heterojunction in organic photovoltaic, photodetector, and photocatalytic applications. *Advanced Materials*. 2020;32(38): e2001763. <https://doi.org/10.1002/adma.202001763>

4. Kumari P., Bahadur N., Kong L., O'Dell L. A., Merenda A., Dumee L. Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance – a review. *Materials Advances*. 2022: 2309–2323. <https://doi.org/10.1039/D1MA01062J>
5. Sun M., Li F., Zhao F., ... Li D. Ionic liquid-assisted fabrication of metal–organic framework-derived indium oxide/bismuth oxyiodide *p-n* junction photocatalysts for robust photocatalysis against phenolic pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022;606: 1261–1273. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.132>
6. Zhou Y., Zhang C., Huang D., ... Qin D. Structure defined 2D Mo₂C/2Dg-C₃N₄ Van der Waals heterojunction: oriented charge flow in-plane and separation within the interface to collectively promote photocatalytic degradation of pharmaceutical and personal care products. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022;301: 120749. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120749>
7. Bao S., Wang Z., Zhang J., Tian B. Facet-heterojunction-based Z-Scheme BiVO₄/010 microplates decorated with AgBr-Ag nanoparticles for the photocatalytic inactivation of bacteria and the decomposition of organic contaminants. *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3: 8604–8617. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00703>
8. Kannan K., Radhika D., Sadasivuni K. K., Reddy K. R., Raghu A. V. Nanostructured metal oxides and its hybrids for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019: 102178. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102178>
9. Wang J., Liu J., Du Z., Li Z. Recent advances in metal halide perovskite photocatalysts: properties, synthesis and applications. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;54: 770–785. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.024>
10. Wlazlak E., Blachecki A., Bisztyga-Szklarz M., ... Zawal P. Heavy pnictogen chalcogenides: the synthesis, structure and properties of these rediscovered semiconductors. *Chemical Communications*. 2018;54: 12133–12162. <https://doi.org/10.1039/C8CC05149F>
11. Du C., Zhang Z., Yu G., ... Wang S. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis. *Chemosphere*. 2021;272: 129501. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129501>
12. He Z., Goulas J., Parker E., Sun Y., Zhou X., Fei L. Review on covalent organic frameworks and derivatives for electrochemical and photocatalytic CO₂ reduction. *Catalysis Today*. 2023;409: 103–118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.04.021>
13. Solangi N. H., Karri R. R., Mazari S. A., ... Azad A. K. MXene as emerging material for photocatalytic degradation of environmental pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*. 2023;477: 214965. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214965>
14. Козодаев Д. А., Муратова Е. Н., Мошников В. А. От нанотехнологии к наноархитектонике. *Научно-техническая конференция Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А.С. Попова, посвященная Дню радио*. 2024;1(79): 356–358.
15. Бобков А. А., Радайкин Д. Г., Мошников В. А. Наноархитектоника пористых иерархических структур для фотокатализа и сенсорики. *В сборнике: Химическая термодинамика и кинетика. Сборник научных трудов XII Международной научной конференции*. Великий Новгород; 2022. с. 69–70.

16. Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы / под ред. В. А. Мошникова, А. И. Максимова. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2022. 220 с.

17. Maraeva E., Radaykin D., Bobkov A., ... Moshnikov V. Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science. *Chimica Techno Acta*. 2022;9(4): 20229422. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.22>

18. Бобков А. А., Лашкова Н. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Налимова С. С. Получение гетероструктурных оксидных композиций для перспективных солнечных элементов нового поколения. *Физика и техника полупроводников*. 2017;51(1): 63–67. <https://doi.org/10.1134/S1063782617010031>

19. Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Шилова О. А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов. СПб: Изд-во «Лань»; 2013. 304 с.

20. Шомахов З. В., Налимова С. С., Гукетлов А. М., Кондратьев В. М., Мошников В. А. Управление свойствами адсорбционных центров при формировании газочувствительных структур смешанных оксидов. *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2024;29(1): 7–18. <https://doi.org/10.24151/1561-5405-2024-29-1-7-18>

21. Pronin I. A., Plugin I. A., Kolosov D. A. ... Sysoev V. V. Sol-gel derived ZnO film as a gas sensor: Influence of UV processing versus a thermal annealing. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2024; 377: 115707. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115707>

22. Kareem M. A., Bello I. T., Shittu H. A. Green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) for optical and photocatalytic applications: a review. *OP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;805(1): 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/805/1/012020>

23. Zhu H., Chen X., Zheng Z. Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Chemical Communications*. 2009;48: 7524–7526. <https://doi.org/10.1039/B917052A>

24. Радайкин Д. Г., Бобков А. А. Влияние плазмонного эффекта наночастиц серебра на каталитическую активность оксида цинка. *IV Всесоюзный Конгресс по сенсорике и экономике «СЕНСОРНОЕ СЛИЯНИЕ-2023»*. 2023. с. 153–157.

25. Пермьяков Н. В., Мараева Е. В., Бобков А. А., Радайкин Д. Г., Мошников В. А. Исследование материалов на основе ZnO для задач катализа и медицинского материаловедения. *Нанофизика и наноматериалы. Сборник научных трудов Международного симпозиума, посвященного 110-летию В. Б. Алесковского и 115-летию Л. А. Сена, Санкт-Петербург*. 2022. с. 213–217. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=50737548>

26. Subramanian V. Catalysis with TiO_2 /gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126: 4943–4950. <https://doi.org/10.1021/ja0315199>

27. Kareem M. A., Bello I. T., Shittu H. A., Sivaprakash P., Adedokun O., Arumugam S. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of silver doped zinc oxide nanoparticles. *Cleaner Materials*. 2022;3(1): 100041. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100041>

28. Vaianoa V., Matarangoloo M., Murciab J. J., Rojasb H., Navíoc J. A., Hídalgo M. C. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B Environmental*. 2018;225: 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.075>

Информация об авторах

Радайкин Дмитрий Геннадьевич, аспирант кафедры микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7125-9744>
dima19980219@gmail.com

Мошников Вячеслав Алексеевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6500-5492>
vamoshnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2024; одобрена после рецензирования 30.01.2025; принята к публикации 17.02.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 538.975

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

Структурные и оптические свойства пленок ZnO, легированного Mg, полученных методом спрей-пиролиза

Е. С. Рембеза^{1✉}, С. З. Зайнобиддинов², М. Б. Расулова^{2,3}

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

²Андижанский государственный университет,
ул. Университетская, 129, Андижан 170100, Республика Узбекистан

³Андижанский машиностроительный институт,
ул. Бобур Шох, 56, Андижан 170119, Республика Узбекистан

Аннотация

Цель статьи: Тонкие пленки оксида цинка обладают важным для практического применения сочетанием свойств — прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения и небольшим электрическим сопротивлением, что обеспечивается большим значением ширины запрещенной зоны и получением нестехиометрических составов или путем введения соответствующих легирующих элементов. Возможность практического применения тонких пленок ZnO зависит также от их оптических и электрических свойств. Поэтому целью работы являлось определение оптимальных технологических условий получения пленок металлооксидов методом спрей-пиролиза, а также исследование их структурных и оптических параметров.

Экспериментальная часть: Тонкие пленки нелегированного оксида цинка, а также пленки ZnO, легированного магнием с различным процентным содержанием от 1 до 15 ат. %, были получены методом спрей-пиролиза. Исследованы структурные и оптические свойства тонких пленок оксида цинка, легированного магнием. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что все пленки являются поликристаллическими с гексагональной структурой вюрцита и кристаллографической ориентацией (002), выровнены или ориентированы вдоль этой конкретной плоскости относительно подложки.

Выводы: Исследования оптических свойств с помощью УФ-видимой спектрофотометрии показали, что пропускание тонких пленок оксида цинка, легированного магнием, увеличилось с 70 до примерно 85 %, а ширина запрещенной зоны увеличилась с 3.20 до 3.42 эВ. Такие свойства тонких пленок ZnO, легированного магнием, делают их перспективными материалами для эффективного использования во многих оптоэлектронных устройствах и приборах таких, как солнечные элементы, газовые сенсоры, позволяют использовать их в качестве фотокатализаторов и т. д.

Ключевые слова: тонкие пленки ZnO, легирование Mg, метод спрей-пиролиза, структурные свойства, оптические свойства

Для цитирования: Рембеза Е. С., Зайнобиддинов С. З., Расулова М. Б. Структурные и оптические свойства пленок ZnO, легированного Mg, полученных методом спрей-пиролиза. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 302–307. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

For citation: Rembeza E. S., Zainobiddinov S. Z., Rasulova M. B. Structural and optical properties of Mg-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Condensed Matter and Interfaces*. 2025;27(2): 302–307. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

✉ Рембеза Екатерина Станиславовна, e-mail: rembeza@phys.vsu.ru

© Рембеза Е. С., Зайнобиддинов С. З., Расулова М. Б., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время неуклонно растет интерес к оксидам металлов, поскольку тонкопленочные покрытия из оксидов металлов являются группой наиболее востребованных материалов в современной микро- и нанoeлектронике. Среди них оксид цинка (ZnO) представляет собой один из самых перспективных продуктов, применяемых для нанесения прозрачных электропроводящих контактов, изготовления газовых сенсоров и пьезопреобразователей.

ZnO является одним из наиболее важных полупроводниковых материалов и имеет структуру вюрцита, относящегося к гексагональной кристаллической решетке и пространственной группе $P6_3mc$ (за счет попеременного размещения цинка и кислорода в элементарной ячейке кристаллической решетки). Применение тонких пленок ZnO в оптоэлектронных устройствах таких, как солнечные элементы, возможно благодаря большой энергии связи экситонов (60 мэВ) [1,2,3]. Оксид цинка ZnO, обладая хорошими оптоэлектронными свойствами, часто используется в качестве прозрачного проводящего оксидного (ППО) электрода в фотоэлектрических устройствах и в плоских дисплеях. ППО – это материалы, которые обладают высокой прозрачностью в видимом свете ($> 80\%$) и низким удельным электрическим сопротивлением ($< 10^{-3}$ Ом·см) [4, 5].

Морфологические, структурные, оптические, электрические и фотодетектирующие свойства ZnO достаточно хорошо исследованы, но влияние легирования различными примесями все еще изучено недостаточно. Параметры тонких пленок нелегированного ZnO часто нестабильны из-за изменения поверхностной проводимости при хемосорбции и адсорбции кислорода. Легирование – эффективный способ влияния на поверхностные состояния, электропроводность, образование энергетических уровней и на концентрацию носителей заряда в полупроводнике. Одной из важных характеристик является возможность изменения ширины запрещенной зоны ZnO путем ее легирования элементами II группы такими, как Be, Mg, Ca, Co, Cd и Sr. Исследования легированного ZnO показали, что их свойства часто зависят от метода синтеза. Тонкие пленки оксида цинка, легированного магнием (MZO), можно синтезировать такими методами, как высокочастотное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, золь-гель метод, импульсное лазерное осаждение и химическое осаждение из па-

ровой фазы [6]. В данной работе использован метод спрей-пиролиза, поскольку он нетрудоемкий и позволяет получать необходимые материалы с требуемыми свойствами при минимальном количестве технологических операций.

Спрей-пиролиз – это метод, заключающийся в распылении аэрозоля на нагретую подложку. Аэрозоль получают из распыленного под давлением раствора солей металлов, который испаряется и после попадания на поверхность подложки в результате химической реакции образует необходимые свойства вещества. Возможность перемещения сопла распылителя над подложкой обеспечивает получение методом спрей-пиролиза однородных по толщине покрытий на всей поверхности. К основным недостаткам данного метода следует отнести относительно высокие температуры (400 °C для ZnO), что не позволяет использовать его для нанесения пленок на гибкие полимерные подложки [7,8].

Целью настоящей работы является определение оптимальных технологических условий (температура, давление, время) получения пленок ZnO, легированного Mg, с заранее заданными свойствами методом спрей-пиролиза, а также исследование структурных и оптических параметров полученных пленок MZO.

2. Экспериментальная часть

Для получения образцов методом спрей-пиролиза в качестве основного материала использовали дигидрат ацетата цинка $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$, а метанол и диэтанолламин (ДЭА) – в качестве растворителей и стабилизаторов. Сначала 5 г дигидрата ацетата цинка растворяли в 30 мл метанола, затем медленно добавляли диэтанолламин с помощью магнитной мешалки для получения раствора с молярной концентрацией 0.75 М. Легирование ZnO магнием осуществляли добавлением тетрагидрата ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ вместе с ацетатом цинка к метанолу. Соотношение ZnO:Mg составило 1 ат. % для образца MZO, 1.3 ат. % для образца MZO, 3.5 ат. % для образца MZO, 5.7 ат. % для образца MZO7 и 15 ат. % для образца MZO15. К полученному раствору добавляли 0.047 г тетрагидрата ацетата магния для легирования 1 ат. % Mg, 0.141 г для легирования 3 ат. % Mg, 0.234 г для легирования 5 ат. % Mg, 0.328 г для легирования 7 ат. % Mg, и 0.705 г для легирования 15 ат. % Mg. Полученную смесь перемешивали при 65 °C в течение 1 часа, а затем при комнатной температуре в течение 3 часов до получения прозрачного и гомо-

генного раствора. Пленки $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ были нанесены методом спрей-пиролиза на стеклянные подложки, выдержанные при температуре 400 °C. Расстояние между распылителем и подложкой составляло 20 см. Напыление пленок MZO осуществлялось на поверхность предварительно разогретого стекла со скоростью 2.0 мл/мин при давлении воздуха 2 бар. Многослойное напыление пленки ZnO происходило по 1 мин с последующим перерывом в 30 секунд для восстановления температуры подложки. Таким образом, было получено 20 слоев.

Толщина полученных пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ4. Структурные исследования тонких пленок оксидов металлов MZO были проведены методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-6100. Напряжение рентгеновского излучения было 40 кВ, ток 30 мА. Диапазон сканирования 8.0–70.0 градусов, скорость сканирования 2 град/мин, шаг сканирования 0.02 градуса. Спектры оптического пропускания исследуемых пленок в диапазоне от 200 до 800 нм были получены на спектрофотометре СПЭКС ССП-715 М.

3. Результаты и обсуждение

Толщина полученных пленок составляет 344.3 нм для ZnO и варьируется для разных легированных пленок: для MZO1 она составляет 348.4 нм, для MZO3 353.1 нм, для MZO5 357.6 нм, для MZO7 362.2 нм, а толщина MZO15 составляет 380 нм. Таким образом, толщина пленок колеблется от 344 до 380 нм.

Рентгенограммы тонкой пленки ZnO:Mg с концентрацией Mg 1 ат. %; 3 ат. %; 5 ат. %; 7 ат. %; 15 ат. % представлены на рис.1. Исследования показали, что все дифракционные максимумы рентгенограммы пленки ZnO принадлежат структуре вюрцита. Как видно из рис. 1, интенсивность структурной линии (002) намного сильнее, чем других дифракционных линий. Это указывает на то, что тонкие пленки имеют поликристаллическую структуру с преобладающим индексом «с». Из рис. 2 видно, что структурный рефлекс, принадлежащий кристаллографическому направлению (002), на рентгенограмме сдвинут в сторону малых углов (от $2\theta = 34.56^\circ$ до $2\theta = 34.44^\circ$), т. е. к $\Delta\theta = 0.12^\circ$ с увеличением количества легирующих атомов Mg. Было установлено, что параметры кристаллической решетки при комнатной температуре легированных магнием пленок равны $a = b = 0.3265$ нм и $c = 0.5219$ нм, параметр c увеличивается незначительно ($\Delta c = 0.0009$ нм). Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что в кристаллической решетке пленки ионы Mg^{+2} замещены с Zn^{+2} . Кроме того, нами были определены полуширины (FWHM) этих рефлексов, и они сначала увеличивались (легирование атомами Mg до 7 ат. %), а затем уменьшались (легирование атомами Mg более 7 ат. %).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура ZnO не меняется при добавлении Mg. Размеры образовавшихся кристаллитов (D) в тонких пленках ZnO:Mg рассчитывали по формуле Шеррера [9]:

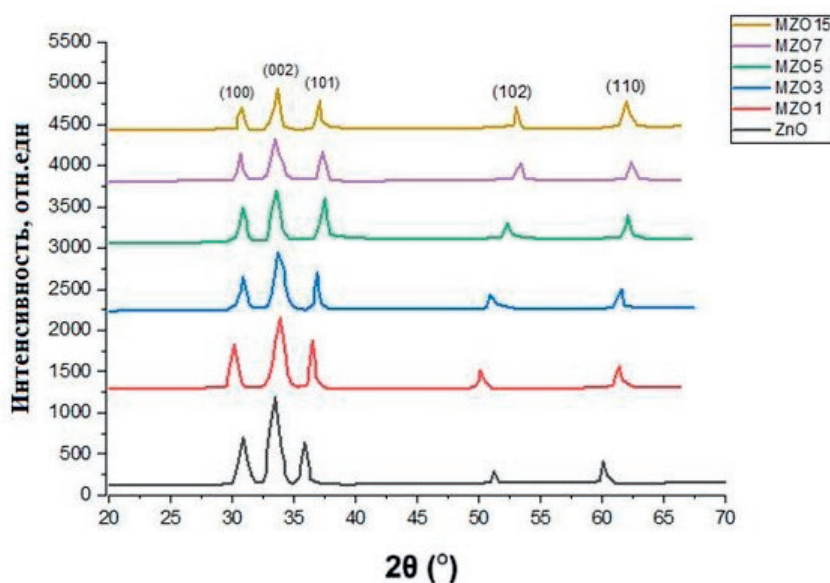


Рис. 1. Рентгенограммы тонких пленок ZnO и ZnO:Mg с содержанием Mg в количестве 1 ат. %; 3 ат. %; 5 ат. %; 7 ат. % и 15 ат. %

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где, λ – длина волны излучения, равная 0.154 нм, θ – угол рассеяния (половина угла дифракции 2θ), β – физическое уширение линии на дифрактограмме (ширина рефлекса на половине максимума интенсивности), коэффициент $k \approx 0.91$.

Величину деформации решетки ε тонких пленок ZnO, легированных Mg, можно получить из следующего выражения:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}. \quad (2)$$

Плотность дислокаций δ рассчитывается как:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Расчетные значения характеристик пленок MZO, полученные на основании данных рентгенодифракционного исследования, представлены в табл. 1. Результаты показали, что при увеличении содержания легирующей примеси Mg в пленках MZO от 1 до 7 ат. %, полная ширина на половине максимального значения пиков на рентгенограммах уменьшается, то есть размер кристаллитов в пленке уменьшается. Возможно, это связано с увеличением скорости осаждения пленок с ростом степени легирования Mg. Следовательно, размер кристаллитов можно регулировать, изменяя концентрацию Mg. Фактически более высокий уровень легирующей примеси создает большее количество центров зародышеобразования вместе с дефектами решетки и, таким образом, приводит к уменьшению размера кристаллитов в тонких пленках. Результаты также показали, что плотность дислокаций увеличивается с увеличением легирования Mg, что способствует увеличению дефектов решетки вдоль границ зерен в тонких пленках MZO.

Известно, что пик (002) связан с деформацией пленки. Как видно из рис. 1, 2 при легировании Mg в концентрациях 1 ат. %, 3 ат. %, 5 ат. % и 7 ат. % дифракционный пик (002) находится при 2θ : 34.54, 34.50, 34.46 и 34.44 градусах соответственно. Следовательно, по мере увеличения концентрации легирующей примеси Mg пик (002) постепенно смещается в сторону большего угла, что указывает на возрастание деформации в пленках. Легирование магнием влияет и на интенсивность дифракционного пика (002). Увеличение степени легирования приводит к уменьшению интенсивности пика (002) по сравнению с аналогичным пиком в нелегированной пленке ZnO (см. рис. 1, 2).

На рис. 3 представлены спектры оптического пропускания пленок MZO при различных концентрациях Mg. Очевидно, что с увеличением концентрации Mg^{2+} оптическое пропускание в видимом диапазоне увеличивалось. Выращенные пленки ZnO, легированные атомами Mg (от 1 до 15 ат. %), обладают высоким коэффициентом пропускания от 70 до 85 % в видимой и ближней

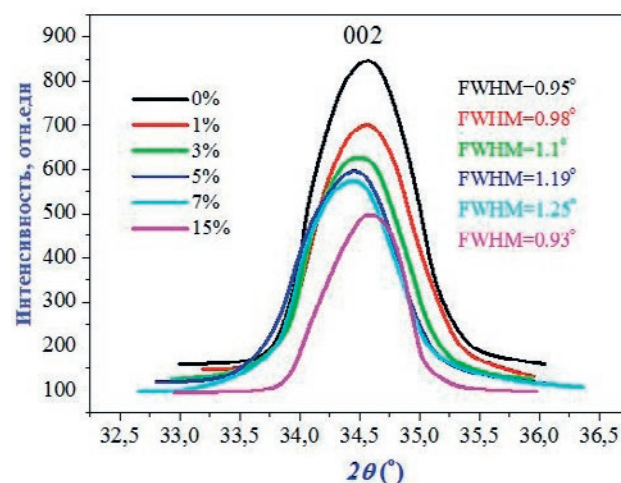


Рис. 2. Форма рефлексов (002) рентгенограммы нелегированных и легированных Mg (от 1 до 15 ат. %) пленок ZnO

Таблица 1. Характеристики пленок ZnO:Mg, полученные на основании данных рентгенодифракционного исследования

Образец	Положение пика (002) (2θ), град	Размер кристаллитов D , нм	Деформация решетки ε , град	Плотность дислокаций δ , (нм) ⁻¹
MZO	34.56	92.9	$-1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$
MZO1	34.54	87.6	$-1.72 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$
MZO3	34.50	78.5	$-2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$
MZO5	34.46	73.05	$-3.46 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$
MZO7	34.44	69.07	$-4.19 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$
MZO15	34.59	93.02	$-1.154 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$

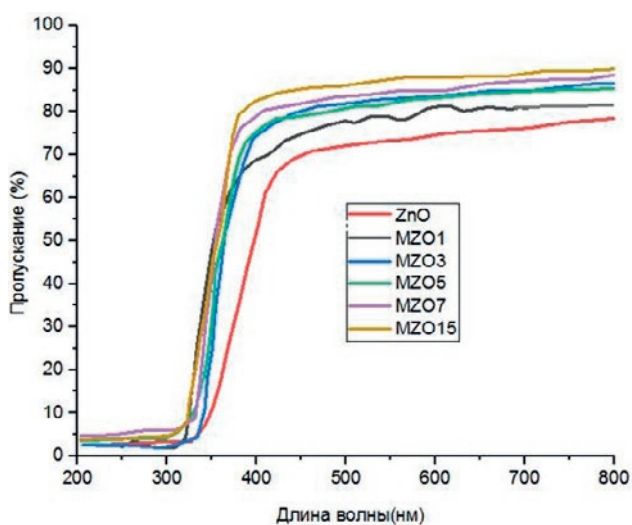


Рис. 3. Спектры оптического пропускания чистых пленок ZnO и пленок ZnO с различным содержанием легирующей примеси Mg

инфракрасной областях излучения. Видно, что пленка ZnO обладает высоким коэффициентом пропускания, начиная с длины волны 387 нм. Легированная пленка MZO (15 ат. % Mg) имеет высокий коэффициент пропускания 85 %, начиная с длины волны ~ 358 нм. При легировании Mg прозрачность пленки MZO увеличивалась на 15 % по сравнению с нелегированной пленкой ZnO, и достигала своего наибольшего значения при добавке Mg 15 ат. %. Спектры пропускания тонких пленок MZO имеют прозрачность более 80 % в видимой и инфракрасной областях спектра. Предел прозрачности находится в ультрафиолетовом диапазоне [10]. Влияние легирования

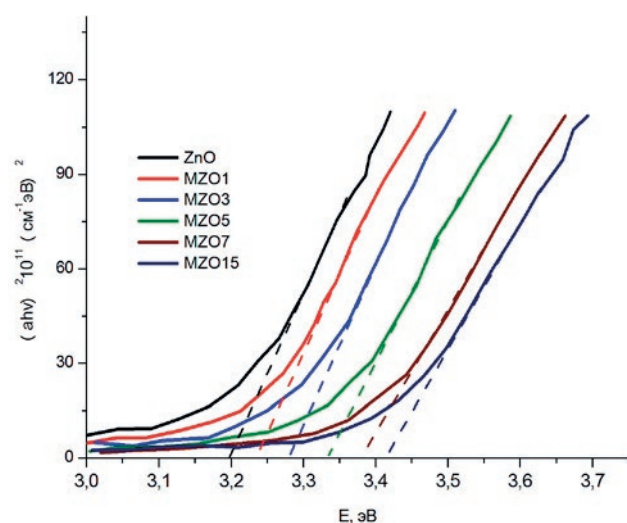


Рис. 4. Спектры оптического поглощения чистых пленок ZnO и пленок ZnO с различным содержанием легирующей примеси Mg

Mg на ширину запрещенной зоны тонких пленок MZO исследовалось по спектрам поглощения, представленным на рис. 4. Ширина запрещенной зоны тонких нелегированных пленок ZnO и пленок ZnO, легированного Mg, определялась по методу Тауца, [11], величину которой можно рассчитать с помощью следующего выражения:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2. \quad (4)$$

Здесь α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, рассчитываемая на основе экспериментальных результатов оптического пропускания (B); E_g – ширина запрещенной зоны. Также коэффициент поглощения (α) можно рассчитать по коэффициенту пропускания (B) по следующему выражению:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{B}, \quad (5)$$

где d – толщина слоев. Ширина запрещенной зоны исследуемой пленки ZnO была равна 3.20 эВ, что совпадает со значениями для пленок ZnO, полученными другими авторами [12]. Из рис. 4 видно, что после легирования Mg ширина запрещенной зоны ZnO постепенно увеличилась с 3.20 эВ (нелегированная пленка ZnO) до 3.42 эВ (пленка MZO15 с содержанием Mg 15 ат. %). Причиной этого являются дефекты, возникающие, вероятно, в результате замены ионов Mg^{2+} на ионы Zn^{2+} в кристаллической решетке пленки MZO. Известно, что величина радиуса иона Mg^{2+} (0.57 Å) близка к величине радиуса иона Zn^{2+} (0.60 Å), поэтому при легировании пленок ZnO магнием вероятно включение иона Mg^{2+} в решетку ZnO [13]. По шкале Полинга их электроотрицательность составляет 1.65 для Zn и 1.31 для Mg. Из-за разницы величин электроотрицательностей атомов Zn и Mg и ионного радиуса образование новых точечных дефектов в структуре может вызвать увеличение ширины запрещенной зоны. Кроме того, разница в электроотрицательностях атомов Zn и Mg увеличивает ширину запрещенной зоны за счет взаимодействия ионов Mg^{2+} и O^{2-} . Следует отметить также, что соединение MgO ($E_g = 7.8$ эВ) имеет большую ширину запрещенной зоны, чем ZnO ($E_g = 3.20$ эВ) [14].

4. Выводы

В данной работе методом спрей-пиролиза были получены тонкие пленки ZnO, легированного Mg в различных концентрациях от 1 до 15 ат. %. На основе анализа дифракционных рен-

тгенограмм установлен очевидный рост пленок MZO вдоль плоскости (002) с гексагональной структурой вюрцита. С увеличением концентрации Mg пропускание света пленок MZO увеличивается с 70 % и достигает 85 % в видимой области спектра. Ширина запрещенной зоны пленок MZO увеличивались с увеличением содержания Mg в структуре ZnO с 3.20 до 3.42 эВ.

Свойства полученных в работе тонких пленок ZnO, легированного магнием, позволяют использовать их во многих оптоэлектронных устройствах и приборах таких, как солнечные элементы, газовые сенсоры, в качестве фотокатализаторов и т. д.

Заявленный вклад авторов

Рембеза Е. С. – научное руководство, обсуждение итоговых выводов, научное редактирование текста. Зайнобидинов С. З. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, обсуждение итоговых выводов. Расулова М. Б. – проведение исследования, обсуждение итоговых выводов, написание обзора и текста статьи.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Рембеза С. И., Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Кошелева Н. Н. Синтез и свойства металлооксидных пленок. Воронеж: Воронежский государственный технический университет; 2017. с. 34–55.
2. Зайнобидинов С. З., Юлдашев Ш. У., Бобоев А. Ю., Юнусулиев Н. Ю. Рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования металлооксидных пленок ZnO(S), полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза. *Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия Естественные науки*. 2024;1(112): 78–92. EDN: GFUKHQ. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2024-1-78-92>
3. Зайнобидинов С. З., Бобоев А. Й., Махмудов Х. А. Синтез, структура и фотоэлектрические свойства тонких пленок ZnO. *Доклады Академии наук Республики Узбекистан*. 2021;3: 15–18.
4. Зинченко Т. О., Печерская Е. А. Анализ материалов, используемых для производства прозрачных проводящих покрытий. *Информационные технологии в науке и образовании. Проблемы и перспективы: Сборник научных статей V Всероссийской межвузовской научно-практической конференции, 14 марта 2018, Пенза*. Пенза: Издательство Пензенского государственного университета; 2018. с. 256–258.

5. Кытин В. Г., Кульбачинский В. А., Глебов Д. С., Бурова Л. И., Кауль А. Р., Реукова О. В. Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2010;44(2): 164–169. Режим доступа: <https://elibrary.ru/rcqawh>

6. Rouchdi M., Salmani E., Fares B., Hassanai N., Mzard A. Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study. *Results in Physics*. 2017;7: 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.023>

7. Юлдашев Ш., Зайнобидинов С., Юнусалиев Н. Ультразвуковая технология получения и свойства плёнок ZnO<S>. *Scientific Bulletin Physical and Mathematical Research*. 2022;2: 60–64.

8. Рембеза Е. С., Йулчиев Ш. Х., Расулова М. Б. Структура, свойства и применения металлооксидных пленок ZnO. *Scientific Bulletin Physical and Mathematical Research*. 2022;2(4): 5–11.

9. *Advanced X-ray Techniques in Research And Industries*. A. K. Singh (ed.). IOS Press Inc., 2005. 594 p.

10. Рабаданов М. Р., Рабаданов Р. А. Способ получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в ультрафиолетовой области спектра. Патент РФ: № 2202010. Оpubл. 10.04.2003, бюл. № 10 – 2 с. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2202010C1_20030410.pdf

11. Tauc J. *The Optical Properties of Solids*. NewYork: Academic Press; 1966. 448 p.

12. Srikant V., Clarke D. R. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*. 1998;83(10): 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>

13. Çağlar M., Wu J., Li K., Çağlar Y., Ilican S., Xue D. F. Mg_xZn_{1-x}O films fabricated by sol-gel spin coating. *Materials Research Bulletin*. 2010;45: 284–287. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.025>

14. Heo S., Cho E., Hyung-Ik L., ... Choi B. D. Band gap and defect states of MgO thin films investigated using reflection electron energy loss spectroscopy. *AIP Advances*. 2015;5(7): 077167. <https://doi.org/10.1063/1.4927547>

Информация об авторах

Рембеза Екатерина Станиславовна, д. ф.-м. н., профессор кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0811-0979>
rembeza@phys.vsu.ru

Зайнобидинов Сирожиддин Зайнобидинович, д. ф.-м. н., профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан (Андижан, Республика Узбекистан).
<https://orcid.org/0000-0003-2943-5844>
prof_sirojiddin@mail.ru

Расулова Мархабо Ботировна, докторант Андижанского машиностроительного института (Андижан, Республика Узбекистан).
marhaborasulova91@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 16.12.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

Научная специальность ВАК - 1.3.11. Физика полупроводников

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12810>

Дифрактометрические исследования особенностей формирования слоев GaN на подложках кремния методом МПЭ ПА без использования процедуры нитридации подложки и промежуточного AlN зародышевого слоя

П. В. Середин^{1✉}, О. К. Кошелева¹, Д. Л. Голощапов¹, Н. С. Буйлов¹, Я. А. Пешков¹,
А. М. Мизеров², С. Н. Тимошнев², М. С. Соболев², Ш. Ш. Шарофидинов³

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

²ФГБУВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени
Ж. И. Алфёрова Российской академии наук» (Алфёровский университет),
ул. Хлопина, 8, корп. 3, литера А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

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

Аннотация

Цель статьи: В работе дано представление о структурных особенностях роста GaN слоев, сформированных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложках кремния, без использования процедуры нитридации подложки, а также формирования промежуточного алюминийсодержащего слоя.

Экспериментальная часть: Применяя методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, наглядно показано, что с использованием предложенной технологии возможен рост релаксированных GaN пленок.

Установлено, что в слоях GaN, выращенных непосредственно на Si подложке после пассивации ее поверхности атомами Ga, величина остаточных напряжений находится на уровне 300 МПа, в то время как использование атомов индия в качестве поверхностно-активного вещества при росте слоя GaN приводит к более высокому уровню остаточных напряжений.

Выводы: Полученные результаты важны для понимания жизнеспособности предложенного подхода формирования GaN слоя непосредственно интегрированного с Si без процедур нитридации подложки и алюминий содержащего буфера, открывающего перспективы для реализации оптоэлектронных устройств на основе AlInN.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, плазменной активацией азота, слои GaN, кремниевая подложка, рентгеновская дифракция, релаксированные GaN пленки

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGU-2023-0006). Синтез образцов методом МПЭ ПА проводился в рамках выполнения гранта, предоставленного Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FSRM-2023-0006).

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования Лаборатории нитрид-галлиевой и кремниевой электроники Воронежского государственного университета и Научно-исследовательского института электронной техники.

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Кошелева О. К., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С., Пешков Я. А., Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Шарофидинов Ш. Ш., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Середин П. В., Кошелева О. К., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С., Пешков А. Я., Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Шарофидинов Ш. Ш. Дифрактометрические исследования особенностей формирования слоев GaN на подложках кремния методом МПЭ ПА без использования процедуры нитридации подложки и промежуточного AlN зародышевого слоя. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 308–315. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12810>

For citation: Seredin P. V., Kosheleva O. K., Goloshchapov D. L., Buylov N. S., Peshkov Y. A., Mizerov A. M., Timoshnev S. N., Sobolev M. S., Sharofidinov Sh. Sh. Diffraction studies of the PA MBE grown of GaN layers on silicon substrates without their nitridation and an intermediate AlN nucleation layers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 308–315. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12810>

1. Введение

Полупроводники AIIIIN, среди которых наиболее ярким представителем является GaN, демонстрируют великолепные электрофизические и оптические свойства, которые могут быть положены в основу высокочастотных мощных электронных устройств [1, 2]. Однако проблемы роста высококачественных слоев AIIIIN на наиболее доступных для производства изделий микроэлектроники кремниевых подложках, связанные с значительными различиями в параметрах кристаллических решеток и коэффициентах теплового расширения [3], все еще преодолеваются.

За последние десятилетия предложено больше количество способов снижения дефектов в рабочей области [4, 5], среди которых основным является использование переходных и буферных слоев с Al. Однако способы оптимизации условий роста AIIIIN зависят от используемой подложки. При этом, как показывает ряд работ, возможно изготовление оптических и электронных устройств даже без промежуточных слоев, таких как AlN или AlGaIn.

В нашей предыдущей работе, посвященной исследованиям начальных стадий молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) слоев GaN на подложках Si(111) было продемонстрировано, что наиболее гладкие поверхности слоев GaN на подложках Si(111), могут быть получены либо без предэпитаксиальной нитридации подложки, либо после высокотемпературной нитридации ($T_N = 850^\circ\text{C}$) [6]. В этой связи крайне важно изучить механизмы роста нитридов в области гетероинтерфейса эпитаксиальный слой/подложка, при которых бы эффективно снижались упругие напряжения до того уровня, когда не происходит образование микротрещин и дефектов в рабочей области. Поэтому в настоящей работе проведены дифрактометрические исследования особенностей формирования слоев GaN на подложках кремния методом РА МВЕ без использования процедуры нитридации подложки и промежуточного AlN

зародышевого слоя в Ga-обогащенных условиях, а также с использованием дополнительного потока In для увеличения поверхностной подвижности адатомов.

2. Материалы и методы

В работе эпитаксиальные слои GaN выращивались методом МПЭ ПА [7] на установке промышленного типа Veeco Gen 200, позволяющей использовать во время одного ростового процесса одновременно до 4 четырехдюймовых пластины (или одну подложку диаметром до 200 мм.) [6]. Для роста нелегированных слоев GaN использовались полуизолирующие ($R > 10\,000\text{ Ом/см}$) подложки Si(111), прошедшие предварительную химическую подготовку по методу Ширази.

МПЭ ПА синтез слоев GaN состоял из двух стадий. Первоначально выращивался зародышевый низкотемпературный слой LT-GaN с толщиной ~10 нм. После этого (вторая стадия) выращивался основной слой GaN, синтез которого для образцов А-типа проходил при $T_p = 720^\circ\text{C}$, в то время как для образцов В-типа рост основного слоя GaN осуществлялся с использованием аналогичного потока азота, но при меньших значениях $T_p = 700^\circ\text{C}$ и с дополнительным потоком индия с целью увеличения поверхностной подвижности адатомов для получения более гладкой поверхности GaN.

Для in-situ наблюдения за зарождением и изменением морфологии поверхности слоев GaN/Si(111) использовался метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Было обнаружено, что начало роста сопровождалось снижением интенсивности исходной картины ДБЭ, наблюдаемой от подложки, с последующим формированием характерной для зарождения разориентированных по отношению друг к другу зерен LT-GaN («поликристаллической» картины ДБЭ). В начале роста основного слоя GaN наблюдалось постепенное формирование «точечной» картины ДБЭ, характерной для роста сплошного слоя с развитой морфологией поверхности. Дальней-

ший рост основного слоя GaN сопровождался переходом от «точечной» к «линейчатой» картине ДБЭ, свидетельствующей о переходе от наноклончатого к двумерному режиму роста.

На рис. 1 схематично изображены технологические профили выращенных образцов.

Данные высокоразрешающей рентгеновской дифракции были получены при 305 К с помощью дифрактометра ДРОН-8Т. 2θ - ω сканы и ω -кривые качания (XRC) измерялись с привлечением CuK_α излучения и угловой воспроизводимостью $\pm 0.0001^\circ$. Высокое разрешение достигалось с помощью четырехкратного прорезно-

го монохроматора Бартельса $\text{Ge}(220)\times 4$ и щели 0.05 mm, установленной перед детектором.

Обработка и анализ экспериментальных дифрактометрических данных (сглаживание, подгонка, удаление базовой линии, определение центров максимумом) проводились с использованием программных пакетов Fityk, OriginPro (OriginLab Corporation) [8].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифракции для гетероструктур

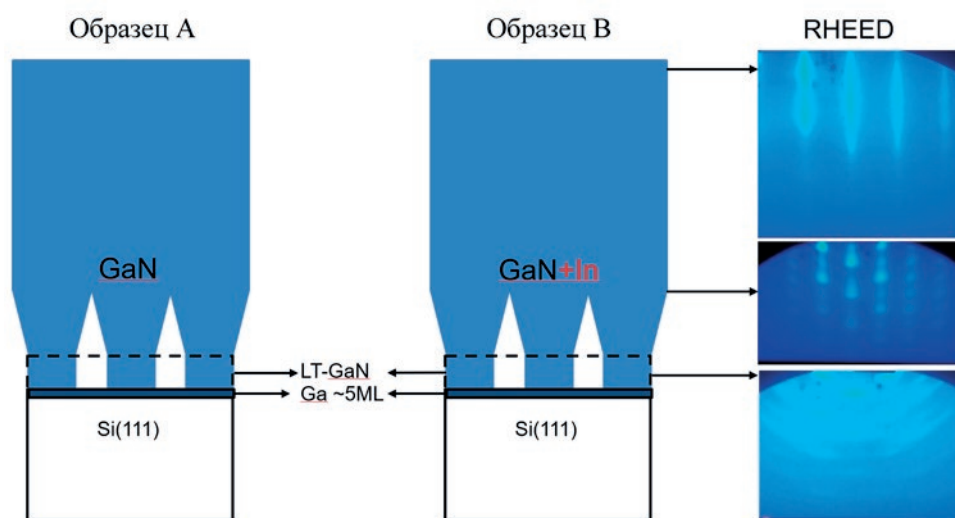


Рис. 1. Схематическое изображение образцов гетероструктур GaN/Si(111)

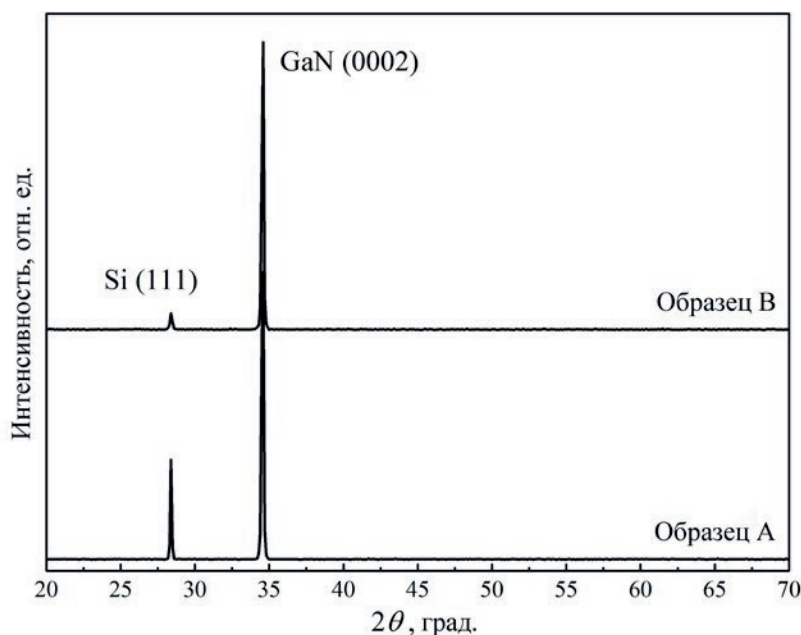


Рис. 2. XRD 2θ -сканы для гетероструктур GaN/Si(111)

GaN/Si(111). На 2θ - ω сканах наблюдаются только два рефлекса. Первый (менее интенсивный) является отражением от (111) плоскости кремниевой подложки, а второй (0002) - от плоскости GaN соответственно. Никаких других рефлексов обнаружено не было, что указывает на то, что выращенный слой GaN находится в монокристаллическом состоянии и имеет гексагональный тип решетки со структурой вюрцита.

Для определения кристаллического качества эпитаксиальных пленок были собраны симметричный и асимметричный рентгеновские 2θ - ω сканы и ω -кривые качания высокого разрешения для плоскостей (0002) и $10\bar{1}2$. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что брегговский угол максимумов симметричного и асимметричного рефлекса на 2θ - ω сканах (рис. 3а, с) образцов А и В различаются, что указывает на различные параметры кристаллической решетки слоя GaN.

Более того, в случае образца А на 2θ - ω (1012) скане (рис. 3с) помимо основного высокоинтен-

сивного максимума присутствует дополнительная дифракция (в области больших брегговских углов). Также дополнительный низкоинтенсивный максимум возникает и на $(10\bar{1}2)$ ω -кривой качания образца А (рис. 3д). Эти факты могут указывать на формирование в образце А подслоя с меньшим параметром решетки, чем у основного слоя GaN.

Для каждого дифракционного максимума на XRD сканах была определена полная ширина на половине максимума (FWHM). Анализ значений FWHM может дать дополнительную информацию о кристаллическом качестве образцов. Так FWHM дифракционного рефлекса на 2θ - ω скане является отражением возникновения неоднородной деформации, а также изменения размера зерна в образце. В тоже время FWHM максимума на ω -кривой качания дает информацию об ориентации кристаллитов эпитаксиального слоя, т.е. мозаичности.

Анализ полученных результатов (рис. 3) показывает, что FWHM основного дифракционно-

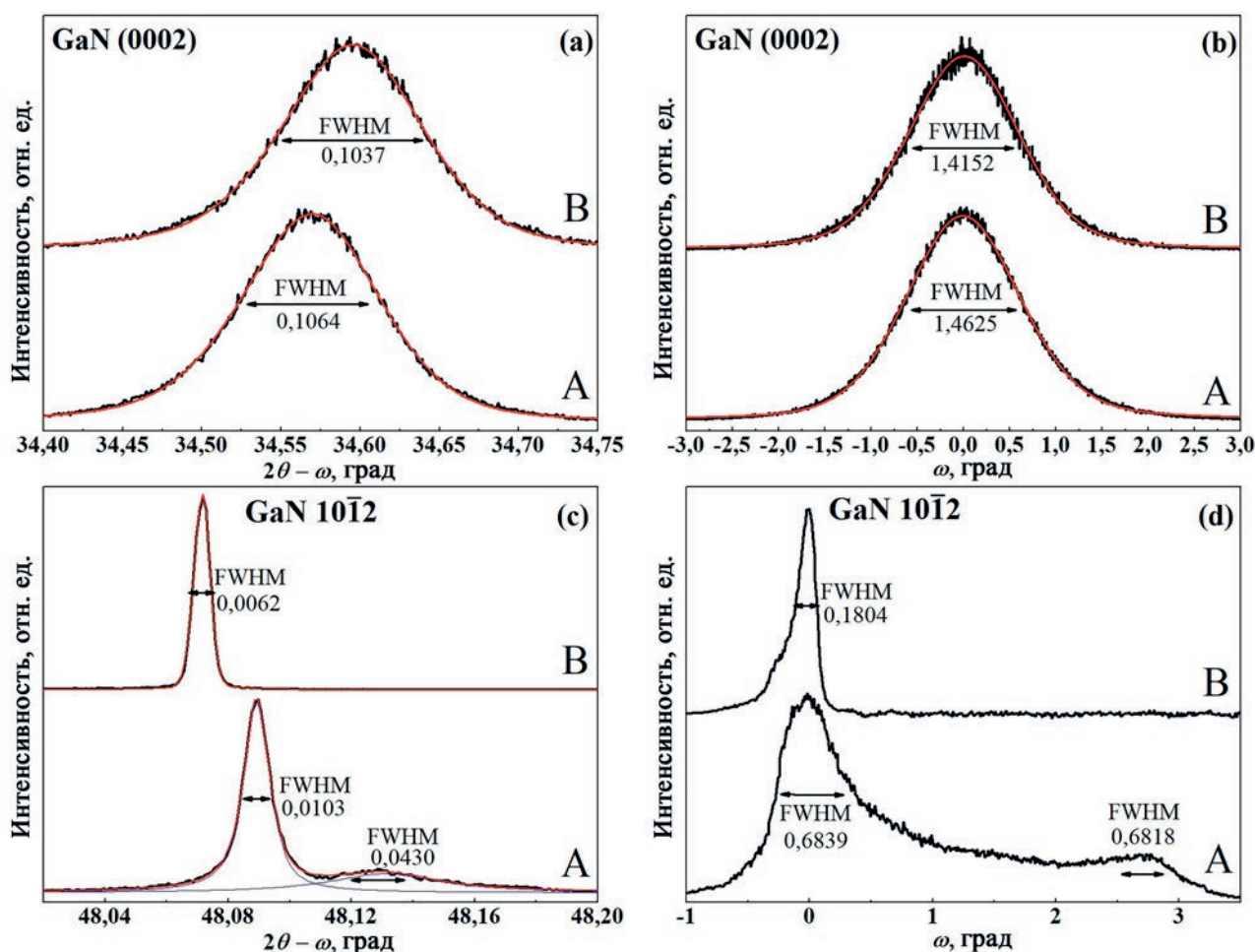


Рис. 3. XRD 2θ - ω -сканы (а,с) и ω -кривые качания (b,d) образцов GaN/Si(111)

го максимума на 2θ - ω и ω -сканах для плоскости (0002) у образцов А и В принимают близкие значения, в то время как FWHM рефлекса (10 $\bar{1}2$) для образца В меньше, чем для образца А. Это в свою очередь может указывать на тот факт, что в направлении роста GaN слоя оба образца имеют одинаковую величину релаксации и степень мозаичности, в то время как в плоскости роста эти величины у образцов различаются, так же, как и параметры решеток. Измеренное значение FWHM (0002) на 2θ - ω сканах образцов А и В составляет 360 и 350 угловых секунд соответственно. Сравнивая полученные значения с аналогичными из работе Jae-Hoon Lee et al. [9], в которой на подложке Si был выращен высококачественный слой GaN (~ 1.5 мкм) с пониженным напряжением и плотностью дислокаций, можно заявить о близком значении FWHM для плоскости (0002) и значительно меньшем значении FWHM для (10 $\bar{1}2$). В тоже время можно заметить достаточно большие значения FWHM для (0002) плоскости на ω -кривых качания по сравнению со значением FWHM на 2θ - ω сканах. Это может указывать на то, что при одной величине мозаичности пленки в направлении роста слой GaN должны иметь лучшую релаксацию.

Ассиметричные рентгеновские дифракционные сканы от плоскости (10 $\bar{1}2$) объединяют информацию от направлений, совпадающих с **a** и **c** осями вюрцитной решетки [10]. Величина FWHM (10 $\bar{1}2$) рефлекса больше на ω сканах, чем на 2θ - ω сканах. Это указывает на меньшее напряжение из-за рассогласований решетки в этом направлении, но при этом на большую мозаичность. При этом величина FWHM для (10 $\bar{1}2$) рефлекса на ω -скане образца А значительно выше, чем для В.

Хорошо известно, что увеличение FWHM рентгеновских рефлексов, которое связано как с ориентацией, так и микродеформацией кристаллитов в эпитаксиальном слое, является отражением образования и изменением плотности винтовых (**c**-тип) дислокаций вдоль оси **c** кристалла и краевых (**a**-тип) пронизывающих дислокаций. В работе [11] было показано, что оценка величины плотности винтовых и краевых дислокаций в эпитаксиальных слоях нитридов может быть дана, исходя из результатов ω -кривых качания на основе следующих соотношений [12]:

$$D_S = \frac{\beta_{0002}^2}{4.35b_S^2} \quad (1)$$

$$D_E = \frac{\beta_{10\bar{1}2}^2}{4.35b_E^2} \quad (2)$$

Здесь β_{0002} и $\beta_{10\bar{1}2}$ – FWHM для симметричного и асимметричного омега сканов, $b_S = 5.1864 \text{ \AA}$ и $b_E = 3.1890 \text{ \AA}$ – длина векторов Бюргерса. Расчет показывает (см. табл. 1), что плотность винтовых дислокаций в эпитаксиальном слое GaN у обоих образцов выше, чем краевых. При этом для образца В плотность винтовых и краевых дислокаций ниже, чем для образца А.

На основе информации, полученной из данных HRXRD были определены постоянные решетки **a** и **c** для эпитаксиального слоя со структурой вюрцита [13].

Используя экспериментально полученные значения постоянных решетки, были также определены коэффициент релаксации **R** слоя GaN по отношению к подложке Si, коэффициент биаксиальной деформации и остаточные напряжения (см. табл. 1).

Релаксация решетки эпитаксиального слоя может быть рассчитана по формуле:

$$R = \frac{a_e - a_s}{a_0 - a_s} \quad (3)$$

a_e – измеренный экспериментально параметр решетки; a_s – параметр решетки, эквивалентный тому, который слой принял бы, если бы он был полностью деформирован; a_0 – параметр решетки, который слой принял бы в своем объемном состоянии.

Монокристаллический кремний (подложка), ориентированный вдоль направления (111), имеет эффективный параметр $a_s = 3.84 \text{ \AA}$ [14]. Значения параметров решетки ненапряженного GaN взяты из литературных источников: $c_0 = 5.1864 \text{ \AA}$, $a_0 = 3.1890 \text{ \AA}$ [15, 16].

Полученный результат (табл. 1) указывает на то, что выращенный по предложенной технологии на Si подложке слой GaN релаксирован для образцов обоих типов практически на ~99 %.

Так как параметр **a** вюрцитной решетки GaN больше, чем эффективный параметр кремниевой подложки с ориентацией (111), то при охлаждении образца после роста в эпитаксиальном слое GaN возникает двусная деформация [17]. Биаксиальные напряжения в плоскости роста σ_{xx} GaN могут быть рассчитаны как [18–20]:

$$\sigma_{xx} = -M\varepsilon_{xx} \quad (4)$$

Деформации в плоскости ε_{xx} (вдоль оси **a**) и в направлении роста ε_{xx} (вдоль оси **c**) определяются как [21]:

Таблица 1. Результаты рентгеновской дифрактометрии, Рамановской и ФЛ спектроскопии

Образец	Компонент структуры	Параметр решетки, Å		Плотность дислокаций		Коэффициент релаксации, R, %	Уровень остаточных биаксиальных напряжений, σ_{xx} , ГПа
		c_e	a_e	винтовые D_s	краевые D_E	–	
A	GaN	5.1850	3.1903	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$3.1 \cdot 10^{-10}$	99.7 %	0.270
	GaN- bound	5.1850	3.1582	–	–	–	–
	Si	–	5.432	–	–	–	–
B	GaN	5.1813	3.1952	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	99.0%	0.930
	Si	–	5.427	–	–	–	–

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a_e - a_0}{a_0}, \varepsilon_{zz} = \frac{c_e - c_0}{c_0}. \quad (5)$$

M – двухосный модуль упругости:

$$M = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}}. \quad (6)$$

В соответствии с (8) для GaN с вюрцитной решеткой $M \sim 479$ ГПа.

Расчет показывает (см табл. 1), что уровень остаточных биаксиальных напряжений в плоскости роста для образца A находится на уровне ~ 270 МПа, а в то время, как для образца B практически втрое превышает эту величину и достигает ~ 930 МПа.

4. Заключение

В работе дано представление о структурных особенностях роста GaN слоев, сформированных методом МПЭ ПА на подложках кремния, без использования процедуры нитридации подложки, а также формирования промежуточного алюминий содержащего слоя.

Применяя методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, наглядно показано, что с использованием предложенной технологии возможен рост релаксированных GaN пленок.

Установлено, что в слоях GaN, выращенных непосредственно на Si подложке после пассивации ее поверхности атомами Ga, величина остаточных напряжений находится на уровне 300 МПа., в то время как использование атомов индия в качестве поверхностно-активного вещества при росте слоя GaN приводит к более высокому уровню остаточных напряжений.

Полученные результаты важны для понимания жизнеспособности предложенного подхода формирования GaN слоя непосредственно интегрированного с Si без процедур нитридации

подложки и алюминий содержащего буфера, открывающего перспективы для реализации оптоэлектронных устройств на основе АИИП.

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. Li J., Xu Y., Tao J., ... Xu K. Study on nucleation and growth mode of GaN on patterned graphene by epitaxial lateral overgrowth. *Crystal Growth & Design*. 2023;23(8): 5541–5547. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00171>
2. Almalawi D., Lopatin S., Edwards P. R., ... Roqan I. S. Simultaneous growth strategy of high-optical-efficiency GaN NWs on a wide range of substrates by pulsed laser deposition. *ACS Omega*. 2023;8(49): 46804–46815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06302>
3. Lim S. H., Bin Dolmanan S., Tong S. W., Liu H. Temperature dependent lattice expansions of epitaxial GaN-on-Si heterostructures characterized by in- and ex-situ X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;868: 159181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159181>
4. Seredin P. V., Lenshin A. S., Zolotukhin D. S., Arsenyev I. N., Zhabotinskiy A. V., Nikolaev D. N. Impact of the substrate misorientation and its preliminary etching on the structural and optical properties of integrated GaAs/Si MOCVD heterostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;97: 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.11.018>
5. 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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}(111)$ 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>
6. Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., ... Буравлев А. Д. Особенности начальных стадий роста GaN

на подложках Si(111) при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(12): 1425–1429. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.12.46751.30>

7. 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>

8. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., Arsentyev I. N., Vinokurov D. A., Tarasov I. S. Structural features and surface morphology of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-x-y}\text{As}_y\text{P}_{1-z}/\text{GaAs}(1\ 0\ 0)$ heterostructures. *Applied Surface Science*. 2013;267: 181–184. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.053>

9. Lee J.-H., Im K.-S. Growth of high quality GaN on Si (111) substrate by using two-step growth method for vertical power devices application. *Crystals*. 2021;11(3): 234. <https://doi.org/10.3390/cryst11030234>

10. Zheng C. D., Mo C. L., Fang W. Q., Jiang F. Y. Effect of the conduction type of Si (111) substrates on the performance of GaN MQW LED epitaxial films. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752: 1029–1033. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.1029>

11. Ene V. L., Dinescu D., Djourelou N., ... Andronescu E. Defect structure determination of GaN films in GaN/AlN/Si heterostructures by HR-TEM, XRD, and slow positrons experiments. *Nanomaterials*. 2020;10(2): 197. <https://doi.org/10.3390/nano10020197>

12. Lee H.-P., Perozek J., Rosario L. D., Bayram C. Investigation of AlGaIn/GaN high electron mobility transistor structures on 200-mm silicon (111) substrates employing different buffer layer configurations. *Scientific Reports*. 2016;6(1): 37588. <https://doi.org/10.1038/srep37588>

13. Xue J. J., Chen D. J., Liu B., ... Zhang J. P. Indium-rich InGaIn epitaxial layers grown pseudomorphically on a nano-sculpted InGaIn template. *Optics Express*. 2012;20(7): 8093. <https://doi.org/10.1364/OE.20.008093>

14. Ng T. K., Holguin-Lerma J. A., Kang C. H., ... Ooi B. S. Group-III-nitride and halide-perovskite semiconductor gain media for amplified spontaneous emission and lasing applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021;54(14): 143001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd65a>

15. Morkoç H. *Handbook of nitride semiconductors and devices: materials properties, physics and growth*. 1st ed. Wiley; 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527628438>

16. *Group IV elements, IV-IV and III-V compounds. Part a - lattice properties*. Madelung O., Rössler U., Schulz M. (eds.). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2001; a1–7. <https://doi.org/10.1007/b60136>

17. Kisiowski C., Krüger J., Ruvimov S., ... Davis R. F. Strain-related phenomena in GaN thin films. *Physical Review B*. 1996;54(24): 17745–17753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17745>

18. Harutyunyan V. S., Aivazyan A. P., Weber E. R., Kim Y., Park Y., Subramanya S. G. High-resolution X-ray diffraction strain-stress analysis of GaN/sapphire

heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001;34(10A): A35–A39. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/10A/308>

19. Середин П. В., Глотов А. В., Терновая В. Е., ... Тарасов И. С. Влияние кремния на релаксацию кристаллической решетки в гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$, полученных МОС-гидридным методом. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(4): 488–499. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/7390>

20. Seredin P. V., Leiste H., Lenshin A. S., Mizerov A. M. Effect of the transition porous silicon layer on the properties of hybrid GaN/SiC/por-Si/Si(1 1 1) heterostructures. *Applied Surface Science*. 2020;508: 145267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145267>

21. Li Z., Jiu L., Gong Y., ... Wang T. Semi-polar (11-22) AlGaIn on overgrown GaN on micro-rod templates: simultaneous management of crystal quality improvement and cracking issue. *Applied Physics Letters*. 2017;110(8): 082103. <https://doi.org/10.1063/1.4977094>

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Кошелева Ольга Константиновна, аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-0068-0002>
olgak-98@yandex.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

Пешков Ярослав Анатольевич, лаборант-исследователь, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0939-0466>
tangar77@mail.ru

Мизеров Андрей Михайлович, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>
andreymerzov@rambler.ru

Тимошнев Сергей Николаевич, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет 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 Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

sobolevsms@gmail.com

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

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 629.78.064.56; 621.317.6

Научная специальность ВАК – 1.3.11 физика полупроводников

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12808>

Влияние переизлучающего слоя органической тонкой плёнки на КПД кремниевых солнечных батарей

А. С. Тютюник✉, В. С. Гурченко, А. С. Мазинов

ФГАОУ ВО Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского,
проспект Академика Вернадского 4, Симферополь 295007, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Фотоэлектрические технологии преобразования солнечной энергии представляют собой многообещающие пути к производству экологически чистой и возобновляемой энергии. Исследования органических солнечных элементов активно развиваются, особенно в последнее десятилетие они привлекли научный и экономический интерес, вызванный быстрым увеличением эффективности преобразования энергии. В последние годы были синтезированы и использованы люминесцентные материалы, способные преобразовывать широкий спектр света в фотоны определенной длины волны, чтобы минимизировать потери в процессе преобразования энергии на основе солнечных элементов. В данной работе представлено исследование оптических и люминесцентных свойств тонких пленок комплексов меди $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$.

Экспериментальная часть: Предложено использование данного материала в качестве переизлучающего слоя на поверхности солнечного элемента с целью увеличения коэффициента полезного действия (КПД) последнего за счет преобразования энергии из области ультрафиолетового диапазона в область видимого диапазона. Проведено исследование вольт-амперных характеристик чистого монокристаллического солнечного элемента и элемента с переизлучающим слоем комплекса меди.

Выводы: Показано, что нанесение $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$ на поверхность солнечных элементов позволяет повысить КПД преобразователей на 1.45 % в ультрафиолетовом диапазоне при небольших экономических затратах. Обсуждаются механизмы повышения преобразования энергии и анализируются недавние экспериментальные результаты по аналогичным исследованиям.

Ключевые слова: солнечный элемент, фотоэлектрические преобразователи, оптический спектр, люминесценция, тонкие плёнки, комплекс меди

Источник финансирования: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-22-10007 и региона Крым.

Для цитирования: Тютюник А. С., Гурченко В. С., Мазинов А. С. Влияние переизлучающего слоя органической тонкой плёнки на КПД кремниевых солнечных батарей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 316–322. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12808>

For citation: Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S., Mazinov A. S. Influence of the re-emitting layer of an organic thin film on the efficiency of silicon solar cells. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 316–322. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12808>

✉ Тютюник Андрей Сергеевич, e-mail: tyutyunikas@mail.ru

© Тютюник А. С., Гурченко В. С., Мазинов А. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Проблема поиска альтернативных источников энергии весьма актуальна в настоящее время, предпринимаются попытки более широкого использования солнечной и других видов энергии. Исследования органических солнечных элементов развивались в течение последних 40 лет, но особенно в последнее десятилетие они привлекли научный и экономический интерес, вызванный быстрым увеличением эффективности преобразования энергии. Это было достигнуто за счет внедрения новых материалов, улучшения технологии производства и более сложных конструкций устройств [1]. По оценкам ученых в период с 2004 по 2030 год ежегодное глобальное потребление энергии вырастет более чем на 50 %. Ожидается соразмерное увеличение выбросов CO_2 , большая часть которых связана с сжиганием угля — самого быстрорастущего источника энергии в мире. Несмотря на прогнозируемый устойчивый рост цен на нефть и газ, согласно прогнозам, менее 10 % мирового производства энергии в 2030 году будет приходиться на возобновляемые источники энергии, такие как гидроэлектроэнергия, солнечная энергия, энергия ветра, гидротермальная энергия и биомасса. Чтобы снизить глобальную зависимость от исчерпаемых природных ресурсов и их экологически опасного сжигания, необходимо направить больше научных усилий на снижение стоимости производства энергии из возобновляемых источников. Текущее годовое использование солнечной энергии значительно ниже 1 % от общего энергопотребления, тогда как на ископаемое топливо приходится более 90 % энергопотребления. Прежде чем начать широкомасштабное использование солнечной энергии, необходимо разработать более эффективные фотоэлектрические системы с меньшими затратами [2–8].

Высокая стоимость преобразования солнечного излучения в значительной степени сдерживает развитие данного направления. Возможным способом ее удешевления является привлечение новых недорогостоящих материалов и технических устройств на их основе, повышающих эффективность преобразования солнечного света [9]. К таким системам можно отнести фотоэлектрические концентраторы, которые предназначены для увеличения электрической энергии, получаемой от солнечной батареи [10]. Высокая оптическая концентрация без избыточного нагрева в стационарной системе может быть достигнута с помощью люминесцентных сол-

нечных концентраторов (LSC) [11–13]. Люминесцентные солнечные концентраторы состоят из красителя, диспергированного в прозрачный волновод. Падающий свет поглощается красителем и затем переизлучается. Разница в энергии между поглощением и излучением предотвращает повторное поглощение света красителем. Таким образом, люминесцентные солнечные концентраторы могут достичь высокие оптические концентрации без отслеживания солнечного света [14]. К сожалению, КПД люминесцентных солнечных концентраторов ограничена потерями при самопоглощении.

В последние годы были синтезированы и использованы люминесцентные материалы, способные преобразовывать широкий спектр света в фотоны определенной длины волны, чтобы минимизировать потери в процессе преобразования энергии на основе солнечных батарей [15]. Данная методика, названная преобразованием солнечных фотонов третьего поколения, предполагает внедрение пассивного люминесцентного слоя в фотоэлектрические элементы [16–18]. Важным аспектом использования этой технологии является то, что спектральные преобразователи легко применимы к существующим солнечным элементам с небольшими изменениями, поскольку спектральные преобразователи и солнечные элементы можно оптимизировать независимо. Чтобы повысить эффективность однопереходных солнечных элементов, в настоящее время исследуются три процесса люминесценции, включая повышающее преобразование, квантовое сокращение и понижающее смещение, для разработки эффективных фотоэлектрических устройств. Трехвалентные ионы лантаноидов являются основными кандидатами на эффективное спектральное преобразование из-за их богатой структуры энергетических уровней (известной как диаграмма Дике), которая позволяет легко управлять фотонами [19–21]. Для увеличения КПД исходных солнечных элементов в рамках проведенных исследований в качестве люминесцентных материалов использовались биядерные комплексы меди с пиридилтриазолом, а именно рассмотрен комплекс меди $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_8\text{P}_2$ [22].

2. Материалы, методы и основная идея

Основная идея увеличения КПД солнечного элемента (СЭ) заключается в нанесении на поверхность СЭ тонкопленочного материала, обладающего такими оптическими свойствами, при

которых материал будет пропускать основной спектр падающего электромагнитного излучения. При этом данный материал за счет люминесцентных свойств будет преобразовывать часть спектра из области низкоэффективной работы солнечного элемента в область спектра более эффективной работы СЭ. Реализация данной задачи возможна, благодаря достижениям в области органической и неорганической химии, которые позволяют создавать материалы с заданными оптическими свойствами. В частности, предлагается нанести на поверхность солнечного элемента материал, обладающий поглощением в области ультрафиолетового диапазона и переизлучением в области видимого диапазона.

Объектами исследований служили биядерные комплексы меди с пиридилтриазолом, а именно рассмотрен комплекс меди $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$ (b-phen). Методика синтеза данных материалов подробно описана в работе [22]. Комплексы меди b-phen являются интересными материалами за счет их механохромных свойств. При измельчении данного материала механическим способом наблюдается сдвиг спектров люминесценции из зеленой в желтую область. При этом данный эффект является обратимым посредством мягкого отжига [22]. Вторым интересным свойством данного соединения является изменение спектра люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения. Данное явление проявляется в диапазоне длин волн возбуждения от 385 до 435 нм с соответствующим переизлучением в диапазоне от 508 до 595 нм. Отметим, что квантовый выход соединения $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$ составляет 28 % при комнатной температуре и 55 %, при температуре 77 К [22].

Исследование спектров поглощения и прохождения осуществлялось с использованием спектрофотометра GBC Cintra 4040. В качестве источников применялись вольфрамовая и дейтериевая лампы, что позволило реализовать диапазон падающего излучения от 250 до 800 нм с шириной щели 0.1–2 нм. Анализируя спектры поглощения комплексов меди, отметим, что максимум поглощения данных материалов находится в диапазоне 290–350 нм с последующим спадом в области видимого диапазона (рис. 1а). В свою очередь, анализируя спектры прохождения, подчеркнем факт практически полного пропуска электромагнитного излучения в видимом диапазоне и ближнем ИК (рис. 1а). Исследование спектров люминесценции осуществлялось с использованием прибора FluoroMax-4. Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производится многократное облучение пленочных структур. На рис. 1а представлен спектр люминесценции комплекса меди b-phen при длине волны возбуждения 400 нм. Отметим, что максимум люминесценции наблюдается при длине волны 530 нм (рис. 1b).

Представленные комплексы меди полностью соответствуют поставленной задаче по увеличению КПД солнечных элементов, однако важным фактором также является толщина и однородность соответствующей пленки. В связи с этим формирование тонких плёнок b-phen на поверхности СЭ осуществлялось методом центрифугирования (рис. 2b). Для создания раствора из исходного твердотельного, порошкового соединения комплексов меди был использован

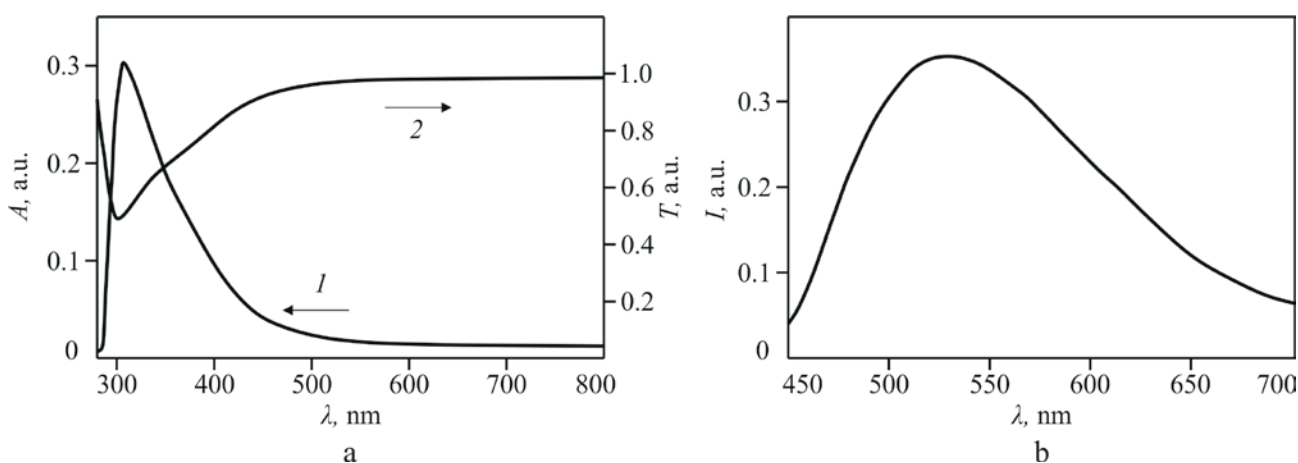


Рис. 1. Оптические спектры (а) поглощения (1) и прохождения (2), а также люминесценция (b) комплексов меди b-phen

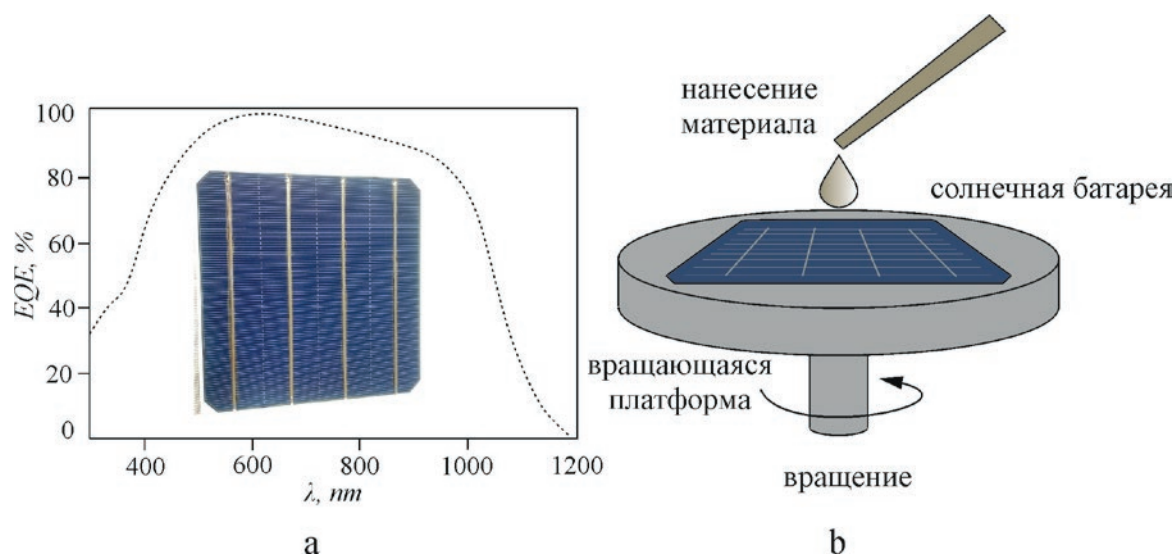


Рис. 2. Квантовая эффективность монокристаллического солнечного элемента (а) схема нанесения комплексов меди b-phen на солнечный элемент методом центрифугирования (б)

хлороформ (CHCl_3). Концентрация исходного вещества в растворе составила 1 мг/мл. Массу порошковых материалов контролировали взвешиванием на высокоточных аналитических весах HR-250AZ. В процессе нанесения материала скорость вращения центрифуги ПЭ-6900 доводили до 1500–3000 об/мин с шагом 500 об/мин [23]. Объем нанесенного вещества за цикл нанесения составлял 1 мл.

В данных исследованиях использованы монокристаллические кремниевые солнечные элементы, созданные по диффузионной технологии с КПД ~ 22 %. (вставка рис. 2а) [24]. На рис. 2а представлена квантовая эффективность кремниевого солнечного элемента. Стоит отметить спад эффективности преобразования элемента в УФ диапазоне, что обусловлено такими факторами, как рассеивание части энергии на фоновых – переход в тепловую энергию, а также рекомбинация на поверхностных состояниях носителей заряда [24].

Важным фактором при проведении измерений параметров чистого солнечного элемента и элемента с люминесцентным покрытием, являлось строгое соблюдение идентичности условий проведения эксперимента. Исследование электрических параметров солнечных элементов осуществлялось с использованием анализатора полупроводников Keysight B1500A. Посредством анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) и последующих расчетов, были получены основные характеристики, в том числе КПД и коэффициент заполнения (Fill factor (FF)). Измерения проводились при температуре 20 °С. В качестве

источника освещения использовалась светодиодная матрица, спектр излучения которой находится в диапазоне 400–950 нм. Общая приходящая мощность составила ~ 22 Вт/м².

3. Результаты и обсуждение

Измерение ВАХ проводилось при двух вариациях падающего излучения, а именно в диапазоне от 400 до 950 нм и мощностью 22 Вт/м², а также при падающем излучении с максимумом длины волны 400 нм и мощности 6 Вт/м². Выбор отдельного узкого диапазона падающего излучения в области ультрафиолета обусловлен длиной волны возбуждения комплексов меди.

На рис. 3 представлены ВАХ как чистого СЭ, так и с поверхностным слоем комплекса меди. В ходе проведения эксперимента осуществлялось послойное нанесение тонкопленочного комплекса меди на поверхность солнечного элемента с проведением измерений ВАХ на каждом этапе.

Анализируя полученные результаты, отметим, что в диапазоне излучения 400–950 нм, КПД чистого монокристаллического солнечного элемента составил 21.74 %, тогда как с поверхностным слоем комплекса меди наблюдается прирост эффективности СЭ (рис. 3а). Максимальное увеличение КПД прослеживается при объеме нанесенного материала $V = 2$ мл, на поверхность СЭ, КПД составило 22.17 %.

При падающем излучении с максимумом 400 нм увеличение эффективности солнечного элемента с поверхностным переизлучающим слоем наблюдается более выражено (рис. 3б). Эф-

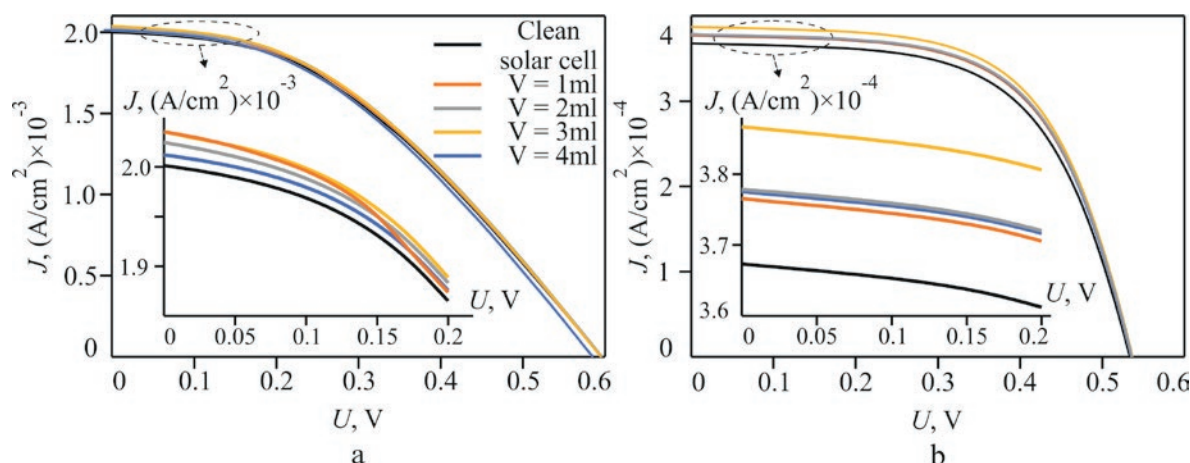


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики в диапазоне 400–950 нм (а) и при $\lambda = 400$ нм (б)

фективность чистого элемента в таком случае составила 19.76 %. В свою очередь, при объеме нанесенного материала $V = 3$ мл, КПД составило 21.21 %.

Эффективность фотоэлектрического преобразования определяется как отношение максимальной выходной электрической мощности к полной мощности падающего излучения, при этом учитывается коэффициент заполнения солнечного элемента:

$$FF = \frac{P_{\max}}{U_{\text{oc}} I_{\text{sc}}}, \quad (1)$$

где FF – коэффициент заполнения солнечной батареи; P_{\max} – мощность солнечной батареи; U_{oc} – напряжение холостого хода солнечной батареи; I_{sc} – ток короткого замыкания солнечной батареи.

КПД солнечного элемента в свою очередь определяется как:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{ES}, \quad (2)$$

где E – интенсивность излучения, падающего на солнечный элемент; S – площадь поверхности солнечного элемента.

Результаты измерения, а также расчетные значения параметров солнечного элемента с нанесенным переизлучающим покрытием и без него представлены в табл. 1 и 2 для диапазона 400–950 нм и узкого диапазона с максимумом 400 нм соответственно.

4. Заключение

Таким образом нанесение тонкой пленки комплекса меди $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_8\text{P}_2$ на поверхность монокристаллического солнечного элемента позволило увеличить эффективность солнечной батареи за счет преобразования энергии из области ультрафиолетового диапазона в область

Таблица 1. Параметры солнечного элемента при падающей длине волны 400–950 нм

Параметр	Монокристаллическая солнечная батарея	1 слой материала	2 слой материала	3 слой материала	4 слой материала
P_{\max} , мВт	114.79	115.92	117.06	116.97	116.52
U_{\max} , мВ	325	325	325	325	325
I_{\max} , мА	353.22	356.69	360.18	359.92	358.53
U_{oc} , мВ	595.25	595.22	595.80	595.37	595.14
I_{sc} , мА	480.33	488.50	485.94	488.55	482.95
FF	0.401	0.398	0.404	0.402	0.405
η , %	21.74	21.95	22.17	22.15	22.06
E , мВт/см ²	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
S , см ²	240	240	240	240	240

Таблица 2. Параметры солнечного элемента при падающей длине волны 400 нм

Параметр	Монокристаллическая солнечная батарея	1 слой материала	2 слой материала	3 слой материала	4 слой материала
P_{\max} , мВт	28.47	29.66	29.90	30.56	29.80
U_{\max} , мВ	400	400	400	400	400
I_{\max} , мА	71.17	74.17	74.77	76.41	74.51
U_{oc} , мВ	534.42	537.03	537.35	537.81	536.67
I_{sc} , мА	88.15	90.36	90.69	92.80	90.60
FF	0.604	0.611	0.613	0.612	0.612
η , %	19.77	20.6	20.76	21.22	20.69
E , мВт/см ²	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
S , см ²	240	240	240	240	240

Где: η – эффективность солнечной батареи; P_{\max} – мощность солнечной батареи

видимого диапазона. В частности, наблюдается возрастание тока короткого замыкания СЭ и, как следствие, прирост КПД.

Послойное нанесение исследуемого материала на поверхность СЭ позволило определить оптимальное соотношение количества нанесенного материала, при максимальном увеличении КПД. В результате, при падающем излучении 400–950 нм и объеме нанесенного материала в растворе – 2 мл мы наблюдаем прирост эффективности на 0.43 %, увеличение с 21.74 до 22.17 %. В свою очередь при падающем излучении в области ультрафиолета с максимумом 400 нм и объеме нанесенного материала в растворе – 3 мл, прирост КПД составляет 1.45 %, увеличение с 19.76 до 21.21 %. Стоит отметить, что дальнейшее возрастание толщины поверхностного слоя комплекса меди приводит к паразитному поглощению данного материала в видимом диапазоне, которое ощутимо снижает КПД.

Традиционные модели неорганических солнечных элементов, основанные на работах Шокли, широко используются для понимания реакции органических солнечных элементов с объемным гетеропереходом. Хотя эти модели могут быть полезны, есть ключевые моменты, которые отличаются от традиционного поведения солнечных элементов. Конкуренция двух физических процессов, описанных выше, приводит к необходимости строгого контроля нанесения люминесцентного материала на поверхность СЭ при соблюдении максимальной эффективности последнего. Наличие пика люминесценции комплексов меди при длинах волн 530–550 нм открывает явные перспективы для применения

исследуемого материала для GaAs фотоэлементов, у которых максимум преобразования приходится на данный участок. В том числе, результаты, приведенные в данной работе, представляют существенный интерес в космической отрасли, где доля высокоэнергетического спектра значительно выше.

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. Hoppe H., Saricifti N. S. Organic solar cells: an overview. *Journal of Materials Research*. 2004;19(7): 1924–1945. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.0252>
2. Roy S. S., Patra S. K. Synthesis and characterization of diferrocenyl conjugates: varying π -conjugated bridging ligands and its consequence on electrochemical communication. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;(16): 2193–2201. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900114>
3. Servaites J. D., Ratner M. A., Marks T. J. Organic solar cells: a new look at traditional models. *Energy & Environmental Science*. 2011;4(11): 4410–4422. <https://doi.org/10.1039/c1ee01663f>
4. Yella A., Lee H.-W., Tsao H. N., Yi C., ... Gratzel M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*. 2011;334(6056): 629–634. <https://doi.org/10.1126/science.1209688>

5. Kelzenberg M. D., Boettcher S. W., Petykiewicz J. A., ... Atwater H. A. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*. 2010;9(3): 239–244. <https://doi.org/10.1038/nmat2635>
6. Huang K.-Y., Luo Y.-H., Cheng H.-M., Tang J., Huang J.-H. Performance enhancement of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells with (001)-oriented anatase TiO₂ nanosheets photoanode. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(1): 18. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2842-5>
7. Peng K.-Q., Lee S.-T. Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion. *Advanced Materials*. 2011;23(2): 198–215. <https://doi.org/10.1002/adma.201002410>
8. Hochbaum A. I., Yang P. Semiconductor nanowires for energy conversion. *Chemical Reviews*. 2010;110(1): 527–546. <https://doi.org/10.1021/cr900075v>
9. Wengeler L., Schmitt M., Peters K., Scharfer P., Schabel W. Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013;68: 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.03.004>
10. Currie M. J., Mapel J. K., Heidel T. D., Goffri S., Baldo M. A. High-efficiency organic solar concentrators for photovoltaics. *Science*. 2008;321(5886): 226–228. <https://doi.org/10.1126/science.1158342>
11. Weber W. H., Lambe J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation. *Applied Optics*. 1976;15(10): 2299–2300. <https://doi.org/10.1364/ao.15.002299>
12. Barnham K., Marques J. L., Hassard J., O'Brien P. Quantum-dot concentrator and thermodynamic model for the global redshift. *Applied Physics Letters*. 2000;76(9): 1197–1199. <https://doi.org/10.1063/1.125981>
13. Batchelder J. S., Zewail A. H., Cole T. Luminescent solar concentrators 2: experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies. *Applied Optics*. 1981;20(21): 3733–3754. <https://doi.org/10.1364/ao.20.003733>
14. Smestad G., Ries H., Winston R., Yablonovitch E. The thermodynamic limits of light concentrators. *Solar Energy Materials*. 1990;21(2–3): 99–111. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(90\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0165-1633(90)90047-5)
15. Huang X., Han S., Huang W., Liu X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(1): 173–201. <https://doi.org/10.1039/c2cs35288e>
16. Strümpel C., McCann M., Beaucarne G., ... Tobias I. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – an overview of available materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007;91(4): 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.09.003>
17. Richards B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006;90(9): 1189–1207. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.001>
18. Shalav A., Richards B. S., Green M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: up-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007;91(9): 829–842. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.007>
19. Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(1): 189–227. <https://doi.org/10.1039/b905604c>
20. Huang C.-S., Jakubowski K., Ulrich S., ... Boesel L. F. Nano-domains assisted energy transfer in amphiphilic polymer conetworks for wearable luminescent solar concentrators. *Nano Energy*. 2020;76: 105039. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105039>
21. Van der Ende B. M., Aarts L., Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(47): 11081. <https://doi.org/10.1039/b913877c>
22. Gusev A., Kiskin M., Braga E., ... Linert W. Structure and emission properties of dinuclear copper(I) complexes with pyridyltriazole. *RSC Advances*. 2023;13(6): 3899–3909. <https://doi.org/10.1039/d2ra06986e>
23. Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S., Mazinov A. S. Study of the electrochemical and electrical properties of Zn(II) pyrazolone-based azomethine complexes and their temperature dependences. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022;13(5): 1216–1222. <https://doi.org/10.1134/S2075113322050434>
24. Эйдельман Б. Л., Эйдельман К. Б., Гудков Д. В., Полисан А. А. Полупроводниковый фотоэлектрический преобразователь. Патент РФ: № 2750366. Опубл. 28.06.2021, бюл. № 19. Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2750366C1_20210628.pdf

Информация об авторах

Тютюник Андрей Сергеевич, к. ф.-м. н., м. н. с. кафедры радиофизики и электроники, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9017-9996>
tyutyunikas@mail.ru

Гурченко Владимир Сергеевич, м. н. с. кафедры радиофизики и электроники, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8270-3820>
gurchenko_v@mail.ru

Мазинов Алим Сейт-Аметович, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8015-8841>
mazinovas@cfuv.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024; одобрена после рецензирования 04.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 541.49:547.496.3:546.817

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

Процессы комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины

В. Н. Семенов¹, В. В. Волков², Т. В. Самофалова¹✉

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

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Изучение процессов комплексообразования в водных растворах, содержащих ацетат свинца и тиомочевину, и установление оптимальных концентрационных областей существования тиокарбамидных координационных соединений.

Моделирование: Изучение ионных равновесий осуществлялось при помощи теоретического расчета с учетом констант устойчивости различных комплексных форм. Построение срезов концентрационных зависимостей долей координационных соединений от исходных концентраций ионов свинца и тиомочевины, а также диаграмм преобладания и распределительных диаграмм в трехмерном пространстве проводилось с помощью прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона–Рафсона.

Выводы: Определены концентрационные области существования координационных соединений, образующихся в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины при варьировании концентрации компонентов. Выявлено, что при малых концентрациях соли свинца в растворе доминируют однороднолигандные тиомочевинные комплексы. При увеличении концентрации тиокарбамида суммарная доля однороднолигандных и разнолигандных тиомочевинных координационных соединений возрастает.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, комплексообразование, распределительные диаграммы, диаграмма преобладания, пленки сульфида свинца, метод пиролиза аэрозоля

Для цитирования: Семенов В. Н., Волков В. В., Самофалова Т. В. Процессы комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 323–328. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

For citation: Semenov V. N., Volkov V. V., Samofalova T. V. Complexation processes in aqueous solutions of lead acetate and thiourea. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 323–328. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Семенов В. Н., Волков В. В., Самофалова Т. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Тиомочевинные координационные соединения свинца являются востребованными в практическом отношении соединениями ввиду возможности их применения в качестве прекурсоров при получении пленок сульфида свинца. Полупроводниковые пленки узкозонного PbS с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.41$ эВ [1] находят применение при изготовлении различных фотовольтаических и оптоэлектронных устройств: фотоэлектрических преобразователей, фотоприемников, различных датчиков, ИК-детекторов в инфракрасной области спектра и других устройств [2–6].

Среди большого числа методов осаждения пленок сульфида свинца с контролируемой кристаллической структурой и свойствами можно выделить химическое осаждение из растворов и пиролиз аэрозоля [7–11]. Метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) позволяет сформировать твердую фазу сульфида металла в процессе термодеструкции комплексных соединений на нагретой подложке [12, 13]. Состав и строение исходного координационного соединения определяет тип кристаллической структуры, оптические, фотоэлектрические и электрофизические свойства осаждаемых сульфидных слоев.

Ранее были изучены процессы формирования координационных соединений в водных растворах различных солей свинца и тиомочевины и определены области доминирования различных ТКС свинца [10, 12, 14–16]. Методом квантово-химического моделирования в работе [17] установлено пространственное строение тиомочевинно-ацетатного комплекса $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2(\text{mono-CH}_3\text{COO})_2$.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины и установление оптимальных концентрационных областей существования тиокарбамидных координационных соединений, являющихся прекурсорами при получении пиролитических пленок сульфида свинца.

2. Моделирование

При изучении процессов комплексообразования были рассмотрены ионные равновесия в водном растворе соли свинца и тиомочевины (ТМ), рассчитаны доли (α) всех присутствующих в нем комплексных форм, построены трехмерные распределительные диаграммы и диаграм-

ма преобладания согласно методике, описанной в работах [10, 14, 16]. На основе зависимости мольных долей комплексных соединений от аналитической концентрации соли свинца и тиокарбамида были выявлены области доминирования конкретных комплексных форм и зафиксированы точки (линии), в которых доли преобладающих в водном растворе координационных соединений равны.

Из представленной диаграммы преобладания координационных соединений в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » видно, что в малоконцентрированных растворах ($C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $C_{\text{ТМ}} = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л) наблюдается широкая область существования аквакомплексов $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ (рис.). При увеличении концентрации ацетата свинца до 1 моль/л в том же интервале концентраций тиомочевины происходит увеличение доли комплексных ионов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Таким образом, указанный диапазон концентраций компонентов исходного раствора « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » не пригоден для получения пленок PbS.

При осаждении пленок сульфидов металлов наибольший интерес представляет формирование координационных соединений, во внутреннюю сферу которых входит тиомочевина. Среди тиомочевинных координационных соединений в водном растворе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » доминирующими являются комплексные ионы PbTM_4^{2+} , $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Максимальные доли этих комплексов в растворе имеют значения 0.87, 0.34, 0.33, 0.32 соответственно. Распределительная диаграмма в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей для некоторых комплексов приведены в работах [16, 18]. Доля гидроксокомплексов свинца в рассматриваемой системе не превышает 0.03 %, их концентрация резко возрастает с увеличением pH.

Проведенные исследования показали, что из остальных существующих в водном растворе ацетата свинца и тиомочевины комплексных соединений сравнительно устойчивыми являются $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ ($\alpha = 0.2$), PbTM_2^{2+} ($\alpha = 0.14$), $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ ($\alpha = 0.06$), $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\alpha = 0.06$) [16]. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду $\text{PbTM}_3^{2+} < \text{PbTM}_2^{2+} < \text{PbTM}^{2+} < \text{PbTM}_4^{2+}$, а для разнолигандных комплексов: $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \approx \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^- < \text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Следует отметить, что из всех

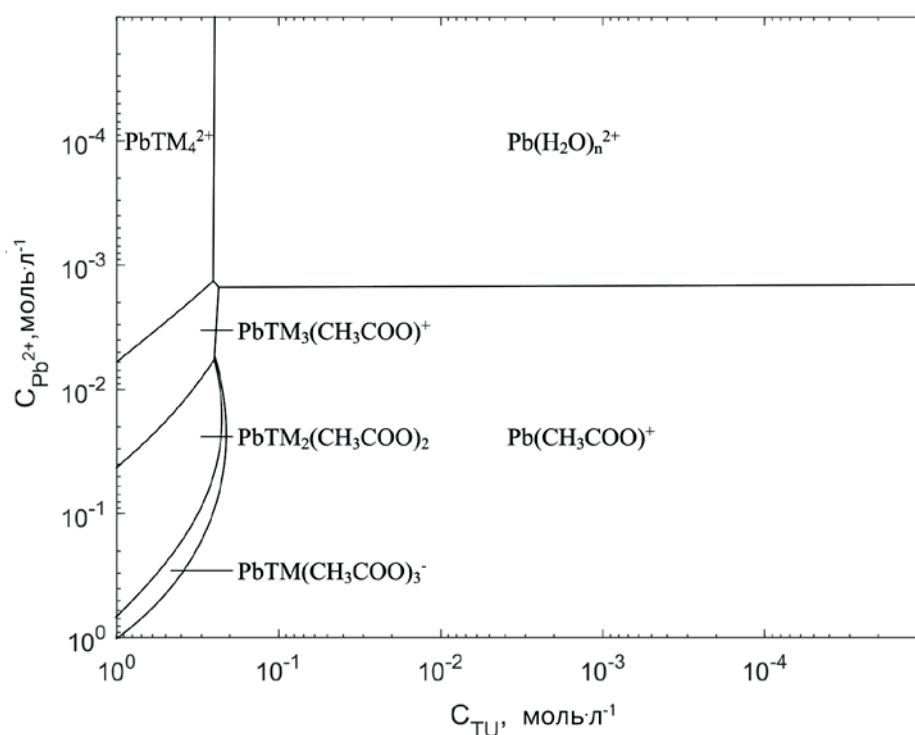


Рис. Диаграмма преобладания координационных соединений в водном растворе ацетата свинца и тиомочевины

тиомочевинных комплексных форм, образующихся в водном растворе хлорида свинца и тиомочевины, также преобладает ион $PbTM_4^{2+}$ ($\alpha = 1$) [14].

На основании распределительных диаграмм были получены данные о количественном распределении тиомочевинных координационных соединений, содержащихся в исходном растворе, при постоянной концентрации ацетата свинца и варьируемой концентрации тиокарбамида. Так, при концентрации соли свинца 0.1 моль/л в растворе существуют тиомочевинные комплек-

сы, имеющие во внутренней сфере ацетат-ион, и их суммарная доля имеет значения от 0.384 до 0.825 (табл.). Суммарное содержание ацетатных ТКС с ростом концентрации тиомочевины возрастает. При $C_{Pb^{2+}} = 0.01$ моль/л в исходном растворе содержатся все однороднолигандные тиомочевинные комплексы $Pb(TM)_m^{2+}$, а также разнOLIгандные $PbTM_n(CH_3COO)_m^{2-m}$. С увеличением содержания тиомочевины в исходном растворе суммарная доля всех ТКС возрастает.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что наиболее вероятными прекурсо-

Таблица. Содержание тиокарбамидных координационных соединений при разной концентрации тиомочевины в растворе ($C_{Pb^{2+}} = 0.1$ моль/л)

Доли комплексов	Концентрация тиомочевины, моль/л				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$PbTM(CH_3COO)^+$	0.040	0.041	0.034	0.019	0.009
$PbTM(CH_3COO)_2$	0.048	0.048	0.047	0.038	0.026
$PbTM(CH_3COO)_3^-$	0.145	0.183	0.190	0.198	0.180
$PbTM_2(CH_3COO)^+$	0.014	0.018	0.018	0.017	0.015
$PbTM_3(CH_3COO)^+$	0.035	0.082	0.198	0.215	0.278
$PbTM_2(CH_3COO)_2$	0.102	0.193	0.238	0.310	0.317
Суммарная доля тиомочевинных комплексов	0.384	0.565	0.725	0.797	0.825

рами в процессе осаждения пленок PbS при использовании разных концентраций соли свинца могут являться комплексные формы PbTM_4^{2+} , PbTM^{2+} , $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Варьирование концентрации тиомочевины и ацетата свинца позволяет сформировать в исходном растворе комплекс нужного состава для синтеза пленок PbS с контролируемыми свойствами в зависимости от практического назначения формируемых слоев [19]. Таким образом, на стадии образования координационного соединения в водном растворе формируются связи “металл–серы”, которые являются фрагментами структуры сульфида металла, выделяющегося при термическом разложении ТКС на нагретой подложке.

Термолиз однороднолигандных тиокарбамидных комплексов PbTM^{2+} , PbTM_2^{2+} , PbTM_3^{2+} , PbTM_4^{2+} приводит к осаждению более стехиометричных по составу пленок PbS с большим содержанием серы. Для получения таких образцов необходимо использовать малые концентрации соли свинца от 10^{-5} до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а тиомочевины – $4 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В концентрационных интервалах $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-3}$ – $6.5 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $C_{\text{TM}} = 9 \cdot 10^{-2}$ –1 моль/л формируются ацетатные ТКС, в которых атом свинца связан ковалентными связями с атомом серы молекулы тиокарбамида и атомом кислорода ацетат-иона. Так, по данным квантово-химического расчета строения координационного соединения $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ближайшим окружением атома металла является сильно искаженный тетраэдр состава PbS_2O_2 [16]. При термодеструкции ацетатных комплексов кислород входит в состав образующегося сульфида, замещая серу в анионной подрешетке (O_s), что может сказываться на его фотоэлектрических и электрофизических свойствах.

Ранее было установлено [20], что примеси кислорода и окисные фазы оказывают влияние на механизм токопереноса и фотопроводимости в пленках различных сульфидов. В присутствии кислорода в образцах в межкуристаллитных прослойках увеличиваются потенциальные барьеры, контролируемые токоперенос, в результате чего может снижаться электропроводность. Повышению электропроводности и фоточувствительности пленок PbS способствует отжиг на воздухе, в ходе которого происходит адсорбция кислорода на поверхности образца, изменение его дефектной структуры, а также упорядочение кристаллической структуры сульфида [12,

19]. Синтезированные методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС пленки PbS имеют кубическую структуру независимо от типа исходного тиомочевинного комплекса [10, 17, 18].

Проведенные ранее ИК спектроскопические исследования ТКС, образующихся в растворе ацетата свинца (0.1 моль/л) и тиомочевины [15], показали, что при трех-, четырех-, пятикратном избытке $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в растворе преобладает координационное соединение $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а избыток молекул тиомочевины остается в несвязанном состоянии. Также с ростом концентрации $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в растворе происходит образование пленок PbS с более развитым рельефом поверхности и менее плотной упаковкой зерен [18]. Таким образом, для получения качественных слоев сульфида свинца желательно не превышать пятикратный избыток тиокарбамида в исходном растворе.

Концентрация $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в исходном растворе также оказывает влияние на фотоэлектрические и электрофизические свойства сульфидных пленок. По данным работы [21] с увеличением концентрации тиомочевины в исходном растворе уменьшается удельное сопротивление и дифференциальная ТЭДС осажденных слоев PbS, а удельная электропроводность увеличивается. В работе [22] также было выявлено, что применение разных концентрационных соотношений ацетата свинца и тиомочевины позволяет варьировать не только удельное сопротивление пленок PbS, но и их структурные и морфологические характеристики. По данным авторов [23] увеличение температуры синтеза приводит к снижению удельного сопротивления пиролитических слоев сульфида свинца.

3. Заключение

На основании диаграмм преобладания и трехмерных распределительных диаграмм определены области доминирования различных координационных соединений, образующихся в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины. Установлено, что диапазон концентраций $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-5}$ –1 моль/л и $C_{\text{TM}} = 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л не пригоден для получения пленок сульфида свинца, поскольку в нем преобладают аква- и ацидокомплексы $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Показано, что из всех существующих в растворе тиомочевинных координационных соединений доминируют комплексные формы: PbTM_4^{2+} , PbTM^{2+} , $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Максимальная доля однороднолигандных

комплексов повышается в ряду $\text{PbTM}_3^{2+} < \text{PbTM}_2^{2+} < \text{PbTM}^{2+} < \text{PbTM}_4^{2+}$, а для разнолигандных ТКС: $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \approx \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^- < \text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При увеличении концентрации тиомочевины в исходном растворе суммарная доля тиомочевинных комплексных соединений повышается.

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. *Физические величины. Справочник* / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
2. Варлашов И. Б., Митасов П. В., Мирошникова И. Н., Мирошников Б. Н., Мохамед Хемдан С. Х. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом Оже-электронной спектроскопии. *Вестник Московского энергетического института*. 2015;2: 103–107. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23378338_69530465.pdf
3. Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Касумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(1): 51–54. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25668016>
4. Абраков Д. Д., Сулимов М. А., Райков Д. В., Марков В. Ф., Огородников И. Н. Экспериментальные исследования фотоэлектрических характеристик фоторезисторов на основе сульфида свинца. *Техносферная безопасность*. 2015; 4(9): 66–72. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25317094>
5. Uhuegbu C. C. Growth and characterization of lead sulphide thin film for solar cell fabrication. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research*. 2011;2(6): 230–241. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/310147417_Growth_and_Characterization_of_Lead_Sulphide_Thin_Film_for_Solar_Cell_Fabrication
6. Kouissa S., Djemel A., Aida M. S., Djouadi M. A. PbS infrared detectors: experiment and simulation. *Sensors & Transducers Journal*. 2015;193(10): 106–113. Режим доступа: https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/october_2015/Vol_193/P_2743.pdf
7. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.
8. Маскаева Л. Н., Мостовщикова Е. В., Марков В. Ф., ... Михайлова А. И. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1049–1058. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51560.9706>
9. Faraj M. G., Pakhuruddin M. Z. Deposited lead sulfide thin films on different substrates with chemical spray pyrolysis technique. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2015;4(3): 215–217. <https://doi.org/10.12785/ijtfst/040310>
10. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Крысин М. Ю., Волков В. В., Самофалова Т. В. Осаждение пленок PbS методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2022;95(2): 239–245. <https://doi.org/10.31857/S0044461822020049>
11. Abdunabi R. K. Using spray pyrolysis technique to prepare PbS lead sulfide thin films and study their structural and electrical properties as function of thickness. *International Journal of Soft Computing and Engineering*. 2016;6(4): 60–63. Режим доступа: <https://www.ijscce.org/wp-content/uploads/papers/v6i4/D2902096416.pdf>
12. Семенов В. Н. *Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений*. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронеж. 2002. 355 с. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/498/1/urgu0138s.pdf?ysclid=lvktqjtrk0360012790>
13. Krunk M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415: 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>
14. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>
15. Семенов В. Н., Карнушина В. А., Овечкина Н. М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца. *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2016;(1): 25–29. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25910296&ysclid=ljnjk6njw6427245614>
16. Семенов В. Н., Нечаева Л. С., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ». *Вестник Башкирского университета*. 2014;19(3): 817–822. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_22483478_58987710.pdf
17. Семенов В. Н., Наумов А. В., Нечаева Л. С., Малыгина Е. Н. Диацетатодитиокарбамидосвинец как прекурсор для осаждения пленок сульфида свинца. *Физика и химия стекла*. 2020;46(1): 82–89. <https://doi.org/10.31857/s0132665120010151>
18. Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 238–246. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>
19. Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Пленки на основе твердых растворов системы $\text{CdS}-\text{ZnS}$ из тиомочевинных координационных соединений и их свойства. *Журнал*

прикладной химии. 2013;86(12): 1863–1871. https://elibrary.ru/download/elibrary_43815791_82363870.pdf

20. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Мандель В. Е., Пастернак В. А., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. Фоточувствительные слои сульфида свинца, полученные методом пульверизации. *Неорганические материалы*. 1999;35(4): 406 – 409.

21. Карнушина В. А., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Овечкина Н. М., Никитин Л. Н. Свойства пленок сульфида свинца, осажденных из координационного соединения $[Pb(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(2): 215–221. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29332700>

22. Veena E., Kasturi V. Bangera, Shivakumar G. K. Influence of lead precursor concentration on properties of spray deposited lead sulphide thin films. *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2016;12(2): 97–112.

23. Rajashree C., Balu A. R., Nagarethinam V. S. Substrate temperature effect on the physical properties of spray deposited lead sulfide thin films suitable for solar control coatings. *International Journal of ChemTech Research*. 2014;6(1): 347–360.

Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Волков Виталий Витальевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры строительной механики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1114-984X>
kotlac@yandex.ru

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024; одобрена после рецензирования 25.10.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.



Хроника

[https://doi.org/ 10.17308/kcmf.2025.27/12934](https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12934)

Федоров Павел Павлович (16.04.1950 – 31.03.2025 г.)

31 марта на 75 году жизни внезапно ушел из жизни профессор, доктор химических наук Павел Павлович Федоров, выдающийся материаловед, химик-технолог и создатель новых оптических материалов.

Кроме химии и физики Павел Павлович активно интересовался геологией, антропологией, философией, историей и писал стихи под псевдонимом Федоров-Счастливец.

Интерес к данному направлению Павел Павлович унаследовал от своего отца, Павла Ильича Федорова, которому посвятил книгу «Мой отец: документальная повесть».

Широта научных интересов частично отражена в монографиях: Федоров П. П. Архаическое мышление: вчера, сегодня, завтра. Издание третье, существенно переработанное и значительно дополненное. М.: Ленанд; 2017. 344 с. и Федоров П. П. Где проходит граница между наукой и лженаукой? Количественный критерий и признаки лженауки. М.: Ленанд; 2019. 146 с.

Павел Павлович окончил Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова в 1972 году по специальности «Химическая технология редких и рассеянных элементов» и затем всю свою жизнь посвятил науке и педагогике.

В 1977 году Павел Павлович защитил кандидатскую диссертацию по теме «Изучение диаграмм состояния систем $\text{CaF}_2-(\text{Y}, \text{Ln})\text{F}_3$ и полиморфизма трифторидов редкоземельных элементов» (1977) по химическим наукам. В 1991 году защитил докторскую диссертацию по теме «Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов, как основа получения новых материалов» по химическим наукам. В 2000 году полу-



чил звание профессор по специальности «Кристаллография, физика кристаллов».

В Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН в период с 1972 по 2003 прошел путь от старшего лаборанта до ведущего научного сотрудника. В 2003 году перешел в Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, где работал ведущим научным сотрудником, заведующим сектором, заведующим лабораторией «Технологии наноматериалов для фотоники», заведующим отделом нанотехнологий и главным научным сотрудником.

Павлом Павловичем опубликовано более 1000 научных работ, в том числе 33 обзора, 5 учебных пособий и получен 31 патент на изобретения.

Под руководством Павла Павловича выполнено более 30 дипломных работ, защище-



но 9 кандидатских диссертаций, он являлся научным консультантом трех докторских диссертаций.

Им внесен вклад в различные области наук о материалах и получены уникальные результаты.

1. Установлены закономерности гетероэпигенного изоморфизма в кристаллах и стеклах.

2. Предложены термодинамическая теория морфотропии и теория бифуркаций фазовых диаграмм бинарных систем. Предсказаны и экспериментально обнаружены седловинные точки на поверхности плавкости тройных твердых растворов.

3. Построено более 200 фазовых диаграмм двойных и тройных систем.

4. Обобщен критерий Тиллера для морфологической устойчивости плоского фронта кристаллизации.

5. Разработана технология получения фторидной лазерной керамики.

Особый акцент в работах Павла Павловича был сделан на физико-химическом анализе и изучении фазовых равновесий различных веществ. Для развития данного направления он на протяжении ряда лет вел семинар «Физико-химический анализ и термодинамика гетерогенных равновесий» в МИТХТ им. М. В. Ломоносова и преподавал данную дисциплину студентам. Впоследствии в рамках конференции «Физико-химические процессы в конденсированных

средах и на межфазных границах» (г. Воронеж) была открыта секция «Развитие методов физико-химического анализа веществ и материалов».

Наиболее важные результаты, полученные до 2020 года, собраны в двух сборниках: Федоров П. П. Этюды по физико-химическому анализу. Сборник статей. М.: Наука; 2019. 191 с. Федоров П. П. Этюды по кристаллохимии и росту кристаллов. Сборник статей. М.: Наука; 2020. 241 с.

Научные работы Павла Павловича были отмечены многочисленными наградами и премиями: премия Академии наук СССР и Чехословацкой академии наук (1989), медаль Го Можо Академии наук КНР (1988), медаль им. профессора Пауля Хагенмюллера (Франция, Бордо, 2018), медаль 300 лет Российской академии наук (2024 г.), дипломы Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации «100 лучших изобретений России» за 2012 и 2013 гг., «Outstanding Reviewer Status» Elsevier (2015, 2017), почетная грамота «За большой вклад в развитие науки и промышленности в городе Москве» (2018).

Павел Павлович уделял значительное внимание редакционной деятельности в журналах: «Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics»; «Неорганические материалы»; «Конденсированные среды и межфазные границы».

Для журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» уход Павла Павловича не-



VIII Всероссийская конференция с международным участием «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ — ФАГРАН-2018», посвященная 100-летию Воронежского государственного университета, октябрь 2018 г.



Воронеж, сентябрь, 2024 г.

восполнимая утрата - он активно работающий с журналом член редколлегии и принципиальный рецензент. Его рекомендации ученого, публикующегося в лучших мировых журналах, были бесценны. Рейтинг журнала в международных базах научного цитирования поднимался благодаря высокому научному уровню его статей. Написанный П. П. Федоровым в соавторстве с Е. Г. Яроцкой обзор «Диоксид циркония. Обзор». Конденсированные среды и межфазные границы. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427> по-прежнему занимает пер-

вое место по числу ссылок среди цитируемых статей журнала.

Не менее важным является также то, что Павел Павлович был нашим большим другом, таким и останется в сердцах коллег химического факультета Воронежского государственного университета.

У людей, знавших Павла Павловича, на долгие годы сохранится память о нем как о талантливом ученом, умелом руководителе, Учителе и Человеке.

А. А. Александров, О. К. Алимов, О. В. Альмяшева, А. Е. Баранчиков, С. Х. Батыгов, Т. Б. Беккер, М. А. Борик, В. М. Бузник, И. И. Бучинская, А. Э. Волошин, А. А. Волчек, В. В. Воронов, К. С. Гавричев, Е. А. Гарибин, С. В. Гарнов, Т. Ю. Глазунова, В. В. Глушков, В. В. Гусаров, М. Е. Дорошенко, А. В. Егорышева, Ю. А. Ермакова, Е. В. Жариков, А. Ю. Завражнов, А. И. Загуменный, Р. М. Закалюкин, А. С. Захарова, В. К. Иванов, Н. А. Ивановская, В. А. Камынин, Н. Г. Кононова, В. А. Конюшкин, С. Л. Кораблева, А. Е. Кох, К. А. Кох, Д. Г. Кочиев, С. В. Кузнецов, А. В. Кулебякин, В. А. Логачева, Е. Е. Ломонова, А. А. Лугинина, М. Л. Маноменова, В. А. Мызина, А. Н. Накладов, А. С. Низамутдинов, К. Н. Нищев, А. Г. Папашвилли, А. И. Попов, П. А. Попов, В. Ю. Пройдакова, М. С. Пудовкин, А. А. Пыненков, Е. В. Руднева, В. В. Семашко, В. Н. Семенов, Р. Симоно, Н. И. Сорокин, В. А. Стасюк, Н. Ю. Табачкова, М. А. Усламина, С. Н. Ушаков, С. А. Филатова, В. Б. Цветков, Е. В. Чернова, Д. С. Ясыркина.



Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12763>

Graphitic carbon nitride: properties and applications in gas sensing. Review

C. D. Bui¹, S. S. Nalimova¹, V. T. A. Nguyen²

¹Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»,

5 ul. Professora Popova, Saint Petersburg 197022, Russia Federation

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

29 ul. Politekhnicheskaya, Saint Petersburg 195251, Russia Federation

Abstract

Purpose: Nowadays gas sensors are of great interest for disease detection and assessment of treatment efficacy based on exhaled breath analysis. One of the promising materials for gas sensors are composites of graphitic carbon nitride with metal oxides.

Experimental: The article considers the basic properties of g-C₃N₄ and provides a review of methods that can be effective for obtaining its composites with metal oxides.

Conclusions: The study presents the mechanism of interaction of g-C₃N₄ with gases of different nature. In addition, it gives some examples of sensors based on composites of g-C₃N₄ with metal oxides.

Keywords: Graphitic carbon nitride, Gas sensing, Nanocomposites

For citation: Bui C. D., Nalimova S. S., Nguyen V. T. A. Graphite carbon nitride: properties and applications in gas sensing. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 177–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12763>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides.

Part 2. Synthesis using chemical transport reactions. Review

A. P. Velmuzhov, M. V. Sukhanov, E. A. Tyurina, V. S. Shiryaev

G. G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences,

49 Tropinina st., Nizhny Novgorod 603951 Russian Federation

Abstract

Purpose: The second part of the review presents the results of preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides with chemical transport reactions.

Experimental part: Deep purification and vacuum loading of metallic gallium, gallium(III) telluride and rare-earth elements (REE) using gallium(III) iodide as a transport agent made it possible to reduce the content of hydrogen, oxygen impurities and heterogeneous inclusions in glasses by 1–2 orders of magnitude compared to tradition direct glass synthesis. We have theoretically justified and experimentally confirmed the high efficiency of REEs as getters for binding and subsequent removal of oxygen impurities from the chalcogenide melt.

Conclusions: The key result achieved by reducing the impurity content is mid-infrared (IR) laser generation in bulk samples of REE-doped chalcogenide glasses and in optical fibers based on them, which was previously not possible in these materials.

Keywords: Chalcogenide glasses; Especially pure substances; Optical materials; Synthesis; Chemical transport reactions; Laser generation

Funding: The research was carried out with the financial support of the national project “Science and Universities” at the laboratory “High-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics”, state order FFSR-2024-0001 and the Research and Education Centre of the Nizhny Novgorod region within the framework “Technoplatfrom 2035” project.

For citation: Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Tyurina E. A., Shiryaev V. S. Advanced methods for preparing especially pure glasses based on germanium and gallium chalcogenides. Part 2. Synthesis using chemical transport reactions. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 190–202. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12770>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12764>

On the mechanism of recrystallization of bismuth chalcogenides during photonic treatment with incoherent radiation

E. K. Belonogov^{1,2}, S. B. Kushev¹, D. V. Serikov³, S. A. Soldatenko¹, T. L. Turaeva¹

¹Voronezh State Technical University,

84 20-letiya Oktyabrya st., Voronezh 394006, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

³Voronezh Communications Design Bureau,

16B Krasnodonskaya st., Voronezh 394019, Russian Federation

Abstract

Purpose: The aim of this work is to reveal the nature and systematize the mechanisms of gradient structure formation in the surface layer of bismuth chalcogenide during photon treatment with incoherent radiation from xenon lamps.

Experimental: Semiconductor thermoelectric branches based on Bi₂Te₃–Bi₂Se₃ solid solutions have been investigated by transmission

electron microscopy, X-ray diffractometry, and photometry methods. The nature of nanostructuring and formation of gradient layer in the surface region of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ thermoelectric at photon treatment by incoherent radiation of xenon lamps is considered.

Conclusions: It is shown that these processes can be caused by a sequence of independent processes: growth of free electron concentration, decrease of defect formation threshold, localization in skin layer of high temperature gradient, generation and propagation of sonic phonons, collecting and secondary recrystallization, formation of nanocrystalline phase in Bi-Te-Se system.

Keywords: Photon treatment, Recrystallization, Electron microscopic micrograph, X-ray diffractometry, Nanostructured layer, Lattice defects, Bismuth chalcogenides

For citation: Belonogov E. K., Kushchev S. B., Serikov D. V., Soldatenko S. A., Turaeva T. L. On the mechanism of recrystallization of bismuth chalcogenides during photonic treatment with incoherent radiation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 203–210. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12764>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

Investigation of the possibility of ice film 0 formation on the dielectric surface in a microwave resonator

G. S. Bordonskiy¹, V. A. Kazantsev¹, A. K. Kozlov¹

Federal State Budgetary Scientific Institution Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
16a Nedorezova st., Chita 672002, Russian Federation

Abstract

Purpose: The possibility of detecting ice 0 by deposition of water vapor on quartz glass dielectric plates placed in the cavity of a microwave rectangular resonator near the frequency of 2.8 GHz is investigated.

Experimental: Measurements of the characteristics of the resonator filled with air at atmospheric pressure in the temperature range from 5 to –140 °C have been performed. Variations of the transmittance power of the resonator at the resonance frequency and its quality factor of fit were found with their characteristic change at a temperature of –23 °C. This temperature corresponds to the formation of ice 0 from supercooled water. It is assumed that in the experiment, films of ice 0 are detected in the response of the resonator to the temperature change in the investigated interval.

Conclusions: This result is of interest due to the possible influence of water vapor condensation on the functioning of a variety of technical devices in terrestrial conditions when ice 0 is formed.

Keywords: Ice 0, Conductive films, Microwave range, Resonator measurements

For citation: Bordonskiy G. S., Kazantsev V. A., Kozlov A. K. Investigation of the possibility of ice film 0 formation on the dielectric surface in a microwave resonator. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 211–216. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12765>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12863>

Self-assembly of cationic polymers in mixed polymer-lipid monolayers at the liquid-air interface

D. M. Kamorin^{1,2}, A. S. Simagin^{1,2}, O. A. Kazantsev¹, A. I. Slivkin³, O. G. Zamyshlyayeva^{1,2}, A. A. Emasheva², N. B. Melnikova^{1,2}

¹Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev,
24 Minina ul., Nizhny Novgorod 603155, Russian Federation

²Lobachevsky National Research State University of Nizhny Novgorod,
23 Gagarin pr., Nizhny Novgorod 603022, Russian Federation

³Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: The self-assembly of cationic polymers at the liquid-air interface is the most important process for the design of new targeted drug delivery systems, including lipid-polymer hybrid nanoparticles.

We studied the self-assembly of cationic pH-sensitive polymers at the liquid-air interface in mixed Langmuir polymer-lipid monolayers of cholesterol with Lipoid S100.

Experimental: We used synthetic approaches to the synthesis of ionene polymer and studied its physicochemical properties by NMR, IR, HPLC, and gel permeation chromatography. The surface behavior and states of polymer monolayers and their mixtures with lipids (compressibility and molecular area) at the liquid-air interface were examined using the Langmuir-Blodgett technique. The resulting lipoplexes were studied by dynamic light scattering (average weight diameter and zeta potential).

Conclusions: High stability of lipid-polymer nanoparticles was achieved for compositions of mixed monolayers with the compressibility modulus (Cs^{-1}) of at least 50 mN/m. In this case, the particle sizes were in the range from 32 to 73 nm and the zeta potential values for non-quaternized cationic polymers were strongly negative (from –15 to –45 mV), while for the ionene polymers they were significantly positive (from +8 to +49 mV).

Keywords: Self-assembly at interfaces, Polymer-lipid nanoparticles, Langmuir monolayers, Ionene polymers

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-73-10220).

For citation: Kamorin D. M., Simagin A. S., Kazantsev O. A., Slivkin A. I., Zamyshlyayeva O. G., Emasheva A. A., Melnikova N. B. Self-assembly of cationic polymers in mixed polymer-lipid monolayers at the liquid-air interface. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 217–225. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12863>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

The potential corrosion inhibition properties of acetyl benzoic acid derivatives with substituted alkali metals (Na, K, Li): DFT approach

R. O. Kareem¹, O. A. Hamad²

¹Physics Department, College of Science, University of Halabja, Halabja 46018, Iraq

²University of Raparin, College of Science, Department of Chemistry, Sulamani 46012, Iraq

Abstract

Purpose: Inhibitors of corrosion shield metals from corroding. Such chemicals may be added to a corrosive environment to either halt or slow down metal corrosion. The molecular structure of 3-acetyl benzoic acid (3ABA) $C_9H_8O_3$ consists of planar molecules. These molecules aggregate by centrosymmetric hydrogen-bond pairing of ordered carboxyl groups. The novelty of the research and its primary objective was to perform a theoretical computational study on derivatives of 3ABA-M (Metal), where M molecule is modified by adding lithium (Li), sodium (Na), and potassium (K).

Experimental part: The study was carried out with the framework of the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G+ (d) level in the Gaussian 09W software. It involved geometrical optimization, analyzing spectral properties, electronic transitions, and the energy gap between the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). The calculated properties included E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy band gap (Egap), ionization energy (IE), electron affinity (EA), absolute electronegativity (χ), global hardness (η), and global softness (S).

Conclusions: The chemical reactivity of the studied molecule was investigated by analyzing its molecular electrostatic potential (MEP) and electron localization function (ELF), using the Multiwfn 3.7 software. Consequently, it was concluded that the large energy gap of 3BAB (5.617 eV) and its high hardness (2.809) correlate with a low refractive index, dielectric constant, and low corrosion inhibition, whereas significant molecular softness of 3ABA-Na (2.88 eV⁻¹) is associated with a high refractive index.

Keywords: 3-Acetyl Benzoic Acid, Corrosion Inhibition, DFT, Electron Localized Function, Refractive Index

Acknowledgements: We express our gratitude to the leaders of Department of physics, college of Science & Halabja University.

For citation: Kareem R. O., Hamad O. A. The potential corrosion inhibition properties of acetyl benzoic acid derivatives with substituted alkali metals (Na, K, Li): DFT approach. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 226–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12822>

DFT analysis: correlation of epinephrine HOMO-LUMO, refractive index, optical electronegativity, and electrical conductivity with Substituted Halogens (F, Cl, Br)

R. O. Kareem

Physics Department, College of Science, University of Halabja, Halabja 46018, Iraq

Abstract

Purpose: Epinephrine (EP) may affect lipid and glucose metabolism in addition to haemodynamic parameters, according to a number of studies. This study's primary goal was to provide a theoretical computer analysis of the EP molecule by including halogens like fluorine (F), chlorine (Cl), and bromine (Br): (EP, EP-Br, EP-Cl, and EP-F).

Experimental part: The Gaussian program was used to obtain the optimal shape of the EP compound, and the DFT/6-311G (d,p) basis set and B3LYP level of theory were employed. Quantum chemistry properties were then analyzed, including the energy gap ($E_{HOMO}-E_{LUMO}$), reduced density gradient (RDG), density of states (DOS), and molecular electrostatic potential (MEP) on surfaces.

Conclusions: The results showed that the larger refractive index of the EP-F molecule was associated with a higher value of EP-F (0.446 eV⁻¹) molecular softness, while the EP molecule exhibited higher hardness (η) (2.296 eV) and a smaller refractive index. On the other hand, a smaller bandgap for EP-F (4.483 eV) indicated reduced chemical stability, increased electron dispersion, a lower work function (2.40682 eV), and improved electrical conductivity ($\sigma = 1.249$). According to our Electron Localized Function (ELF) topological analysis data, the group of H atoms had a red patch around them, indicating an abundance of delocalized electrons.

Keywords: Epinephrine, DFT, Refractive Index, Electron Localized Function (ELF), Electrical Conductivity, Optical Electronegativity

Acknowledgements: We express our gratitude to the leaders of Department of physics, college of Science & Halabja University.

For citation: Kareem R. O. DFT analysis: correlation of epinephrine HOMO-LUMO, refractive index, optical electronegativity, and electrical conductivity with Substituted Halogens (F, Cl, Br). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 236–. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12811>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

Influence of external influences on the activation of domain walls of ferroelectric perovskites

D. V. Kuzenko

Scientific Research Institute «Reaktivelectron», 17a Bakinskikh Komissarov st., Donetsk 283049, Russian Federation

Abstract

Purpose: The article aims to establish the regularities of the influence of external influences (thermal and electrical) on the activation of domain walls in oxygen-octahedral-type ferroelectric materials with perovskite structure which have a wide application in electronic devices. One of the problems in this case is the stability of domain walls with respect to external influences. With this in mind, the aim of the paper is to determine the activation energy of irreversible motion of domain walls when switching the polarization of a ferroelectric by electric field in a wide temperature range.

Experimental: The value of the critical energy W_{max} of interaction of ferroelectric domains with an external electric field necessary for irreversible change of the domain structure of a ferroelectric under different thermal conditions is determined. For this purpose, the dielectric hysteresis loops $P(E)$ of samples obtained at different temperatures were analyzed. Ferroelectric materials with oxygen-octahedral

perovskite structure were chosen as objects of study: $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattice, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$, ceramics $(\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.275}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.375}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ and ceramics $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.06}\text{Sr}_{0.06}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.37}\text{Zr}_{0.375}\text{Ti}_{0.255}\text{O}_3$.

Conclusions: Temperature dependences of the critical energy W_{max} of interaction of ferroelectric domains with an external electric field necessary for irreversible change of the domain structure of a ferroelectric have been determined. The assumption that the energy W_{max} has the meaning of the activation energy of the domain structure of a ferroelectric at switching of polarization by an electric field, necessary for irreversible change of its domain structure, has been substantiated. It is established that the critical energy W_{max} decreases linearly with temperature in a wide temperature range below the Curie point. The obtained results have scientific and practical value, since they allow to determine the conditions of stability of the domain structure of a ferroelectric to external influences and expand the possibilities of application of the Sawyer-Tauer method for determination of activation energies of irreversible change of the domain ferroelectric structure.

Keywords: Ferroelectric perovskites, Domain walls, Dielectric hysteresis loop, Activation energy, Repolarization, Barium zirconate, Barium titanate, Lead zirconate titanate, Lead magnoniobate

Funding: The research is a part of fulfillment of the State assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation "Activation mechanisms of phase transitions in ferroelectric materials" (FREU-2023-0001).

For citation: Kuzenko D. V. Influence of external influences on the activation of domain walls of ferroelectric perovskites. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 251–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12864>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12803>

Modeling of Desloratadine release process from alloys with Polyethylene glycol-6000 by Molecular dynamics method

Y. A. Polkovnikova, U. A. Tulskaia, V. N. Semyonov, A. I. Slivkin

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl.,

Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: Desloratadine is a drug with proven antihistaminic activity, is currently presented on the pharmaceutical market only in dosage forms: tablets, solution and syrup. A significant factor limiting the development of new drugs of desloratadine is its low solubility in water. The actual direction of pharmaceutical technology in this regard is research on creation of dosage forms of desloratadine, aimed at increasing its water solubility. Currently, a promising direction in pharmaceutical technology in the development of drug composition is the use of computer modeling. The use of molecular dynamics modeling method is very relevant in the development of solid dispersions of drugs. The aim of this study was to carry out molecular dynamics modeling of desloratadine release from alloys with polyethylene glycol-6000 (desloratadine: polymer ratio 1:1, 1:2, 1:5) into the dissolution medium.

Experimental: modeling of desloratadine release from alloys with polyethylene glycol-6000 was carried out by molecular dynamics method (Gromacs 2023 program, Amber 99 force field). The van der Waals interaction energies of desloratadine with polyethylene glycol-6000 and with water were calculated; the fraction of desloratadine molecules that lost the bond with polyethylene glycol-6000. It was found that the average energy of interaction of desloratadine with polyethylene glycol -6000 and with water. Polyethylene glycol-6000 decreases as the content of desloratadine in the alloy decreases. Desloratadine in the alloy, while the interaction energy with water increases.

Conclusions: The studies on the release rate of desloratadine from alloys with polyethylene glycol-6000 by molecular dynamics method showed that the highest release rate of desloratadine was achieved at 1:1 (5.47 ± 1.11 %), 1:2 (5.39 ± 0.51 %) ratios and the lowest at 1:5 (3.03 ± 0.00 %). The obtained results indicate the promising use of solid dispersions "desloratadine – polyethylene glycol-6000" (1:1 ratio).

Keywords: Modeling, release, Desloratadine, Polyethylene glycol-6000, Molecular dynamics

Funding: The research was funded by the Russian Science Foundation grant No. 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>.

For citation: Polkovnikova Yu. A., Tulskaia U., Semenov V. N., Slivkin A. I. Modeling of Desloratadine release process from alloys with Polyethylene glycol-6000 by Molecular dynamics method. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 260–266. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12803>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>

Phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Comparative analysis of $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ systems ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$)

V. Yu. Proydakova¹, V. V. Voronov¹, S. V. Kuznetsov¹, I. N. Nekrylov², A. U. Zavrazhnov², P. P. Fedorov¹

¹Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

38 Vavilova st., Moscow 119991, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: The phase diagram of the system of sodium sulfate with indium sulfate has been studied for the first time.

Experimental: Thermal and X-ray phase analysis (XRD) techniques, including high-temperature analysis, were used.

Conclusions: In the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ system determined a several substances. The NaInSO_4 compound incongruently melted at 800 °C. The $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ compound has polymorphic transformations at 210 and 580 °C, and decomposes in the solid state at 680 °C. The compound containing 7 ± 1 mol. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (ϕ phase), changing to the solid solution at 540 °C. The eutectic coordinates are 710 °C, 18 mol. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. The solid solution region based on $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ is 11 ± 1 mol. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. The solid solution melting curves show a maximum at 895 °C and 3 mol. % $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. According to XRD data, the NaInSO_4 compound crystallizes in the structural type of javapaite - $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (monoclinic space group ($C2/m$) with lattice parameters $a = 8.024 \text{ \AA}$, $b = 5.069 \text{ \AA}$, $c = 7.211 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$), and is isostructural to compounds of similar composition with aluminum, gallium, iron, chromium, vanadium and rhodium sulfates. Low-temperature modification $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ crystallizes in trigonal space group ($R\bar{3}$) with lattice parameters $a = 13.970 \text{ \AA}$, $c = 8.871 \text{ \AA}$, and is isostructurally similar to similar compounds with sulfates of aluminum, gallium, iron (III), vanadium, rhodium, scandium. X-ray diffraction pattern of the mid-temperature modification $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ is indexed in monoclinic space group ($P21/c$) with lattice parameters $a = 16.187(4) \text{ \AA}$, $b = 13.584(3) \text{ \AA}$, $c = 9.639(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.6^\circ$. The X-ray diagram of the ϕ phase is indexed in monoclinic space group ($P21/c$) with lattice parameters $a = 7.836 \text{ \AA}$, $b = 14.845 \text{ \AA}$, $c = 4.57 \text{ \AA}$, $\beta = 91.14^\circ$.

Keywords: Sodium sulfate, Indium sulfate, Aluminum sulfate, Gallium sulfate, Iron sulfate, Scandium sulfate, Ytterbium sulfate, Phase diagrams, Solid solutions, Isomorphism

For citation: Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Nekrylov I. N., Zavrazhnov A. Yu., Fedorov P. P. Phase diagram of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ system. Comparative analysis of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Al, Ga, Fe, In, Sc, Yb}$). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 267–277. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

Investigation of the transformation of the surface architecture of zinc oxide powders synthesized by grinding during etching with argon ions

I. A. Pronin¹, A. S. Komolov², A. S. Lenshin³, N. D. Yakushova¹, A. A. Karmanov¹

¹Penza State University,

40 Krasnaya st., Penza 440026, Russian Federation

²Saint Petersburg State University,

7-9 Universitetskaya Embankment, Saint Petersburg 199034, Russian Federation

³Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: The aim of the work is to study by X-ray photoelectron spectroscopy the transformation of the surface architecture of zinc oxide powders, previously obtained by mechanical milling, during their etching with argon ions.

Experimental: The etching was carried out in two steps of 30 s duration each at a current of 1 μA . It was found that on the surface of initial powders 45 % of zinc is a part of the crystal lattice of ZnO, and the remaining 55 % exist in the form of hydroxide.

Conclusions: The first etching step reduced the fraction of hydroxyl groups on the surface to 1 per 5 zinc cations in the ZnO lattice, and further etching showed the impossibility of deeper purification of the sample from OH-groups. In contrast, the carbon atoms almost completely left the powder surface after the end of the second etching step.

Keywords: Zinc oxide, Etching, X-ray photoelectron spectroscopy, Surface

Funding: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00844, <https://rscf.ru/project/23-29-00844/>.

Acknowledgements: The measurements were partially conducted using the equipment of the Research Park of St. Petersburg State University "Centre for Physical methods of surface investigation".

For citation: Pronin I. A., Komolov A. S., Lenshin A. S., Yakushova N. D., Karmanov A. A. Investigation of the transformation of the surface architecture of zinc oxide powders synthesized by grinding during etching with argon ions. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 278–283. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12804>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12809>

Analysis of anisotropic heat and thermal diffusivity of thermally expanded graphite

D. A. Prokhorov^{1,2}, M. G. Rybin³, S. M. Zuev^{1,2}

¹MIREA – Russian Technological University,

78 Vernadsky av., Moscow 119454, Russian Federation

²SSC RF FSUE NAMI – State Scientific Center of the Russian Federation Federal State Unitary Enterprise Central Scientific Research Automobile and Automotive Engines Institute,

2 Avtomotornaya st., Moscow 125438, Russian Federation

³RUSGRAFEN LLC,

15 Biologov av., Moscow Region, Serpukhov urban district, Obolensk settlement 142279, Russian Federation

Abstract

Purpose: This paper aims to look into the anisotropic thermal diffusivity of thermally expanded graphite (TEG) foil using flash method. Its structure is compared with graphene oxide (GO) multilayer foil. Morphology, diffractogram and surface profilometry of TEG and GO produced by two different manufacturing processes are demonstrated. TEG was made of intercalated graphite by thermolysis, and GO was made by microwave-assisted graphite oxide peeling (MEGO).

Experimental: The paper studies temperature distribution in the TEG sample as a result of continuous exposure to laser radiation and compares it to those of copper and aluminum samples.

Conclusions: It also provides a perspective on possible application of TEG in heat transfer.

Keywords: Two-dimensional allotropic modification of carbon, Graphene, Thermally expanded graphite, Anisotropy, Cooling

For citation: Prokhorov D. A., Rybin M. G., Zuev S. M. Analysis of anisotropic heat and thermal diffusivity of thermally expanded graphite. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 284–292. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12809>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12806>

Structures for photocatalysis based on ZnO with Ag nanoparticles

D. G. Radaykin, V. A. Moshnikov

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI",

5F Professor Popov st., Saint Petersburg 197022, Russian Federation

Abstract

Purpose: This paper aims to establish the regularities of the deposited silver influence on the catalytic activity of zinc oxide. Silver nanoparticles make a promising component for improving the catalytic performance of semiconductor materials through the effect of plasmonics.

Experimental: The experimental part included synthesis of specimens with different silver content from 0.2 to 2 wt %. SEM images and AFM scans of the powders were obtained to characterize the specimen surface. EDX spectra and elemental mapping were obtained to

analyze the composition. As a result, the uniform deposition of silver on the surface of zinc oxide and the agreement of the estimated composition with the obtained were confirmed. Catalyst activity was evaluated by the degree of degradation of the organic dye Rhodamine 6G. The effect of deposited silver on ZnO surface was analyzed.

Conclusions: The deposition of 0.2 wt % silver increases the activity by 58 %, while addition of 2 wt % leads to an increase in activity by 92 %. According to the data obtained, a positive effect of deposited silver on the photocatalytic activity of zinc oxide was found. Dependence of activity change on the amount of silver reaches saturation when 2 wt % of silver is reached.

Keywords: Zinc oxide, Silver nanoparticles, Photocatalysis, Heterojunction, Ecology

For citation: Radaykin D. G., Moshnikov V. A. Structures for photocatalysis based on ZnO with Ag nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 293–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12806>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

Structural and optical properties of Mg-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis

E. S. Rembeza¹, S. Z. Zaynobidinov², M. B. Rasulova^{2,3}

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Andijan State University,

129 Universitet st., Andijan city 170100, Republic of Uzbekistan

³Andijan Mashinasozlik Institute,

56 Baburshok st., Andijan city 170119, Republic of Uzbekistan

Abstract

Purpose: The paper aims to determine the optimal technological conditions for preparing metal oxide films by spray pyrolysis, as well as to study their structural and optical parameters. Zinc oxide thin films have an important combination of properties for practical application including transparency in the visible range of electromagnetic radiation and low electrical resistance which is provided by a large value of the bandgap width and by obtaining non-stoichiometric compositions or by introducing appropriate alloying elements. The possibility of practical application of ZnO thin films also depends on their optical and electrical properties.

Methods: Thin films of unalloyed zinc oxide as well as ZnO films doped with magnesium with different percentages from 1 to 15 at. % were prepared by spray pyrolysis. Structural and optical properties of magnesium-doped zinc oxide thin films were studied. Through X-ray diffraction analysis it was found that all films are polycrystalline with hexagonal wurtzite structure and crystallographic orientation (002) aligned or oriented along the plane of the substrate.

Conclusions: Studies of optical properties by UV-visible spectrophotometry showed that transmittance of magnesium-doped zinc oxide thin films increased from 70 to about 85 %, and the bandgap width increased from 3.20 to 3.42 eV. These properties of magnesium-doped ZnO thin films demonstrate their high potential for efficient use in many optoelectronic devices and instruments such as solar cells, gas sensors, allow their use as photocatalysts, etc.

Keywords: ZnO thin films, Mg doping, Spray pyrolysis method, Structural properties, Optical properties

For citation: Rembeza E. S., Zainobiddinov S. Z., Rasulova M. B. Structural and optical properties of Mg-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Condensed Matter and Interfaces*. 2025;27(2): 302–307. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12807>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12810>

Diffraction studies of the PA MBE grown of GaN layers on silicon substrates without their nitridation and an intermediate AlN nucleation layers

P. V. Seredin¹, O. K. Kosheleva¹, D. L. Goloshchapov¹, N. S. Builov¹, Ya. A. Peshkov¹, A. M. Mizerov², S. N. Timoshnev², M. S. Sobolev², Sh. Sh. Sharofidinov³

¹Voronezh State University,

Universitetskaya pl. 1, Voronezh 394018, Russian Federation

²Alferov University,

8 ul. Khlopina, Bld. 3, letter A, Saint Petersburg 194021, Russian Federation

³Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences,

26 Politekhnicheskaya st., Saint Petersburg 194021, Russian Federation

Abstract

Purpose: The paper describes structural features of the growth of GaN layers synthesized by plasma-assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates without substrate nitridation and without the formation of an aluminum-containing interlayer.

Experimental: High-resolution X-ray diffraction was used to show that the proposed method can be used to grow strain-free GaN films. It was found that in GaN layers grown directly on the Si substrate after its surface passivation by Ga atoms, the value of residual strain was at 300 MPa, while the use of indium atoms as a surfactant during the growth of the GaN layer resulted in a higher residual strain.

Conclusions: The obtained results are important for understanding the viability of the proposed approach for the formation of GaN layers directly integrated with Si without substrate nitridation and the formation of an aluminum-containing buffer. This method opens new opportunities for designing AlInN-based optoelectronic devices.

Keywords: Plasma-assisted molecular beam epitaxy, GaN layers, Silicon substrate, X-ray diffraction, Strain-free GaN films

Funding: The study was carried out within the framework of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FZGU-2023-0006). PA MBE synthesis of the samples was carried out as a part of the grant provided by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant No. FSRM-2023-0006).

Acknowledgements: 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., Kosheleva O. K., Goloshchapov D. L., Builov N. S., Peshkov Y. A., Mizerov A. M., Timoshnev S. N., Sobolev M. S., Sharofidinov Sh. Sh. Diffraction studies of the PA MBE grown of GaN layers on silicon substrates without their nitridation and an intermediate AlN nucleation layer. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 308–315. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12810>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12808>

Effect of the re-emitting layer of organic thin film on the efficiency of silicon solar cells

A. S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, A. S. Mazinov

V. I. Vernadsky Crimean Federal University,

4 prospekt Vernadskogo, Simferopol 295007, Russian Federation

Abstract

Purpose: Photovoltaic solar energy conversion technologies represent promising pathways to clean and renewable energy production. Research on organic solar cells is actively developing, especially in the last decade it has attracted scientific and economic interest driven by the rapid increase in energy conversion efficiency. In recent years, luminescent materials capable of converting a broad spectrum of light into photons of a specific wavelength have been synthesized and used to minimize losses in the solar cell-based energy conversion process. This paper presents a study of the optical and luminescent properties of thin films of copper complexes $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$.

Experimental: It is proposed to use this material as a re-emitting layer on the surface of a solar cell in order to increase the coefficient of performance (COP) of the latter by converting energy from the ultraviolet range to the visible range. A study of the volt-ampere characteristics of a pure single-crystal solar cell and a cell with an re-emitting copper complex layer has been carried out.

Conclusions: It is shown that deposition of $C_{62}H_{50}Cu_2I_2N_8P_2$ on the surface of solar cells allows increasing the efficiency of converters by 1.45 % in the ultraviolet range at low economic costs. Mechanisms for enhancing energy conversion are discussed and recent experimental results on similar studies are analyzed.

Keywords: Solar cell, Photovoltaic converters, Optical spectrum, Luminescence, Thin films, Copper complexes

Funding Source: The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-22-10007 and the region of Crimea.

For citation: Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S., Mazinov A. S. Effect of the re-emitting layer of organic thin film on the efficiency of silicon solar cells. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 316–322. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12808>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

Complexation processes in aqueous solutions of lead acetate and thiourea

V. N. Semyonov¹, V.V. Volkov², T.V. Samofalova¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

20-letiya Oktyabrya str., 84, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

Purpose: The aim of the article is to study the processes of complexation in aqueous solutions containing lead acetate and thiourea and to establish the optimal concentration regions for the existence of thiocarbamide coordination compounds.

Modeling: The study of ionic equilibria was carried out by means of theoretical calculation taking into account the stability constants of various complex forms. Slices of concentration dependences of fractions of coordination compounds on initial concentrations of lead ions and thiourea, as well as predominance diagrams and distribution diagrams in three-dimensional space were constructed using the COMSOL Multiphysics application package by the Newton-Raphson method.

Conclusions: concentration ranges of existence of coordination compounds formed in aqueous solutions of lead acetate and thiourea at varying concentrations of components have been determined. It was revealed that at low concentrations of lead salt in solution the homogeneously liganded thiourea complexes dominate. With increasing thiocarbamide concentration, the total fraction of homogeneously liganded and dissimilarly liganded thiourea coordination compounds increases.

Keywords: Thiourea coordination compounds, Complexation, Distribution diagrams, Predominance diagram, Lead sulfide films, Aerosol pyrolysis method

For citation: Semenov V. N., Volkov V. V., Samofalova T. V. Complexation processes in aqueous solutions of lead acetate and thiourea. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 323–328. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>



ВЕКТОН-ЦЕНТР

ВСЕ НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ

- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда



Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реактивов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокие требования к качеству используемого оборудования, химических реактивов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

6 причин для сотрудничества с нами



С нами надежно и спокойно
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



С нами удобно
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



Разные варианты оплаты
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



С нами выгодно
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



Любые варианты доставки
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



Система скидок
и поощрений для наших постоянных клиентов

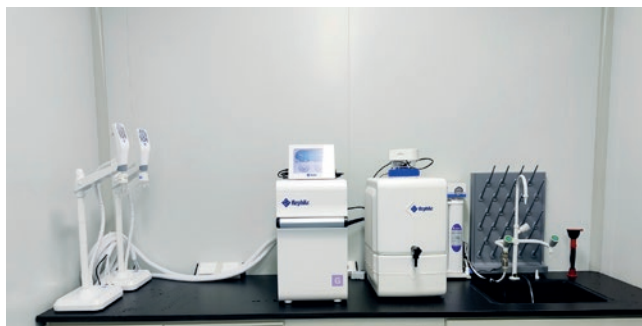
Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



Простые и сложные химические соединения, наборы



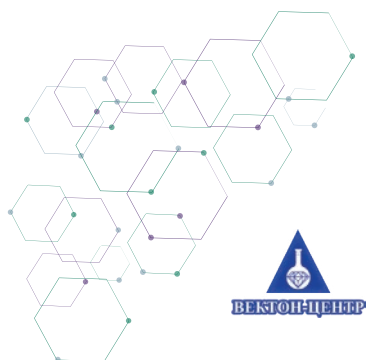
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



Общелабораторное и аналитическое оборудование



Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов



Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!

Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49
или по электронной почте vektionvm@list.ru

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте www.vektionvm.ru
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



комплексное оснащение и
снабжение лабораторий

- оборудование
- мебель
- посуда
- расходные материалы

Компания “ПроЛаб-Трейд” с 2013 года помогает решать различные задачи по оснащению химических лабораторий на производствах, в образовательных учреждениях и науке. Найти оптимальное решение, сочетающее в себе приемлемую цену без потери качества, - главная цель нашей работы.



Больше 10 лет мы занимаемся как комплексным оснащением новых лабораторий, так и дооснащением существующих. Огромный опыт и знания, накопленные за все время работы, позволяют нам четко выполнять обязательства и экономить ваш бюджет.

Многолетнее партнерство с ведущими Российскими и зарубежными производителями дает возможность нашим заказчикам получать необходимое лабораторное оборудование, мебель, посуду и расходные материалы по ценам производителей, а также гарантирует качество поставляемых товаров, подтвержденное соответствующей документацией.

Заказать в одном месте все, что нужно для вашей лаборатории, - это удобно!



грамотный подбор
оборудования
от специалистов с
опытом работы
10+ лет



доставка в любой
регион России



собственное производство
лабораторного
оборудования и посуды
OmnisLab



официальные дилеры и
представители
производителей (ЛОИП, Simple
PRO, Смоленское СКТЬ СПУ,
BIOSAN, Mettler Toledo, Unico,
Минимед и др.)



постоянный
участник
Госзакупок



ПроЛаб-Трейд



ПОДБЕРЕМ ДЛЯ ВАС



Лабораторное оборудование

- весовое оборудование
- термостаты
- сушильные шкафы
- муфельные печи
- шейкеры
- мешалки магнитные
- оборудование для хроматографии
- анализаторы влажности
- спектрометры и спектрофотометры
- ламинарные боксы
- стерилизаторы и многое другое



Лабораторная мебель

- вытяжные шкафы
- столы специализированные
- столы-мойки
- столы на опорных тумбах
- стеллажи к столам
- тумбы хранения
- шкафы хранения
- зонты вытяжные
- технологические стойки к лабораторным столам
- вспомогательное оборудование и многое другое



Лабораторная посуда из стекла и пластика

- колбы конические, круглодонные, мерные и др.
- воронки лабораторные
- воронки делительные
- стаканы высокие и низкие
- банки из светлого и темного стекла с винтовыми и притертыми крышками
- пипетки
- чашки Петри и многое другое

Поделитесь с нами своей задачей по оснащению лаборатории и мы обязательно поможем вам сэкономить время, деньги и нервы!

Открыты для общения с Пн по Пт с 9.00 до 18.00 по мск времени.

Наш офис в Москве

г. Москва, ул. Кольская, д. 1

+7 (495) 210-34-35

info@plt-lab.ru



ПроЛаб-Трейд

www.plt-lab.ru

Наш офис в Краснодаре

г.Краснодар, ул. Уральская, д.126Б

+7 (861) 248-88-01

prolabtrejd.3@list.ru