

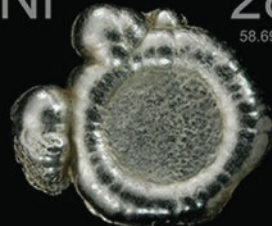
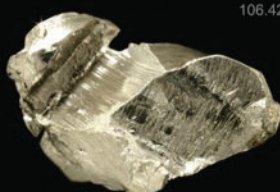
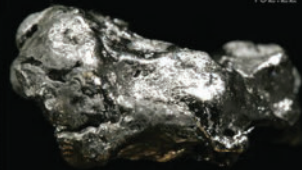
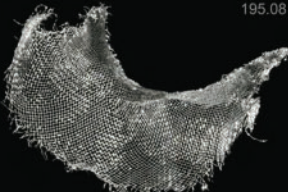
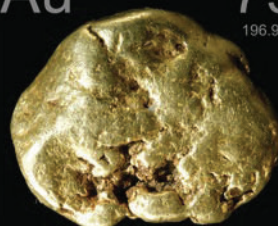
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 27, № 3
2025

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

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 27, № 3, 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 наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная 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.

Регистрационный номер
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 09.10.2025

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 21,3
Тираж 40 экз. Заказ 520

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

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

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

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

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

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

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

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

Евгений Анатольевич Тутов, 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 Беллеппе, 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

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Chandrashekhara H. D., Poornima P.

TiO₂ thin-film dielectric properties are impacted by annealing

Shukla S., Kamal M.

Synthesis and study of graphene oxide obtained from waste transparent polythene bags using Modified Hummers method

Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С., Суркова А. А.

Кристаллографическая классификация специальных межкристаллитных границ

Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Вандышев Д. Ю., Поликарчук В. А., Шихалиев Х. С.

Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии N-метилполивинилпиридин-метилсульфата

Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С.,

Тушинова Ю. Л., Базарова Ц. Т.,

Логвинова А. В., Базаров Б. Г.

K₅Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO₄)₆: синтез, структура, термическое поведение и ионная проводимость

Коротков Л. Н., Толстых Н. А., Попов И. И.,

Бочаров А. И., Каширин М. А.

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамического материала на основе модифицированного цирконата-титаната свинца

Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Иевлев В. М.,

Никонов А. Е., Осипов Е. А., Осипов П. А.

Механические свойства пленок системы Li-Nb-O

Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А.,

Потапов М. А., Шихалиев Х. С.

Синтез производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов из растительных масел и их эффективность как ингибиторов солянокислотной коррозии стали

Муратов Т. Т.

Уточнение расчета коэффициента полезного действия химического генератора

Назаровская Д. А., Турицев С. Ю., Титова С. С.,

Шатов А. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Осминкина Л. А.

Фотолюминесцентные свойства наночастиц пористого кремния: синтез, характеристика и визуализация в клетках

Никитина Е. В., Кавеев А. К., Федоров В. В.,

Пирогов Е. В., Надточий А. М., Василькова Е. И.,

Крыжановская Н. В., Соболев М. С.

Исследование кинетики фотолюминесценции объемных слоев GaPN и GaPNAs на подложках кремния, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенек Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф.

Исследование влияния стехиометрии порошков (Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe₂ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока

Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Богданов А. Б., Субанакоев А. К.

Двойной борат NaScV₂O₅: синтез, термическое поведение, электропроводность и электронная структура

Юрченко О. А., Солонченко К. В., Письменская Н. Д.

Сопряженные явления концентрационной поляризации в системах с анионообменными мембранами до и после их участия в электродиализе тартрат-содержащих растворов

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Садыков Т. Т., Мустафин А. Г., Кулиш Е. И.,

Ахметханов Р. М.

Влияние фуллерена C₆₀ на термоустойчивость поливинилхлорида

Середин П. В., Голощапов Д. Л., Пешков Я. А.,

Буйлов Н. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С.,

Ипполитов Ю. А., Raul O. Freitas, Francisco C. B. Maia

ИК-синхротронная нановизуализация биомиметического слоя на основе триметилдигидрохинолина и нанокристаллического гидроксиапатита

Бойков Н. И., Чувенкова О. А., Паринова Е. В.,

Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Макарова А.,

Смирнов Д., Титова С. С., Фатеев К. А.,

Турицев С. Ю.

Синхротронные XANES исследования нанослоев эпитаксиальных твердых растворов олово-кремний

ХРОНИКА

Домашевская Э. П.

90 лет научной школе физики твердого тела Воронежского государственного университета: от физики твердого тела до нанофизики (Научно-исторический очерк)

Аннотации на английском языке



Оригинальные статьи

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13010>

TiO₂ thin-film dielectric properties are impacted by annealing

H. D. Chandrashekara^{1✉}, P. Poornima²

¹SriHDDGFGC, Department of Physics,
Paduvalahippe, H. N. Pura 573211, India

²Maharanis Science College, Department of Physics,
Mysore 570005, Karnataka, India,

Abstract

Purpose: This study investigates the structural, morphological, and dielectric properties of TiO₂ thin films deposited using the Spray Pyrolysis Deposition (SPD) process and annealed at various temperatures.

Experimental: X-ray diffraction (XRD) analysis confirms the absence of an amorphous phase at 300 °C, while the anatase and rutile phases emerge at 400 °C, 500 °C, and 600 °C, with crystallite sizes increasing from 10.62 to 17.35 nm. Scanning electron microscopy (SEM) reveals a consistent grain growth trend, with grain sizes exceeding XRD estimates. Energy-dispersive X-ray (EDAX) spectroscopy confirms a stoichiometric Ti:O ratio and uniform nanoparticle distribution. The dielectric properties of Pt/TiO₂/Si MOS capacitors were analyzed, demonstrating improved electrical stability with annealing. Conductance studies indicate a reduction in defect states, enhanced crystallinity, and stable dielectric behavior at higher frequencies. The hysteresis loop analysis reveals decreased losses at 600 °C due to minimized trapped charges and broken bonds. Impedance spectroscopy highlights capacitive behavior, with relaxation peaks at 400 °C, 500 °C, and 600 °C, while conductance measurements indicate thermal activation of charge carriers.

Conclusions: These findings suggest that TiO₂ thin films exhibit promising dielectric properties for potential applications in Si-based MOS capacitors and VLSI technology.

Keywords: Loss tangent, Angular frequency, Conductance, Series resistance, Impedance

Acknowledgement: The Indian Nano electronics User's Programme, Centre for Nano Science and Engineering (CeNSE), IISc, Bangalore, is gratefully acknowledged by the authors.

For citation: Chandrashekara H. D., Poornima P. TiO₂ thin-film dielectric properties are impacted by annealing. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 345–353. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13010>

Для цитирования: Чандрасхекхара Х. Д., Пурнима П. Влияние отжига на диэлектрические свойства тонкой пленки TiO₂. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 345–353. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13010>

✉ H. D. Chandrashekara, e-mail: chandruhdcs@gmail.com

© Chandrashekara H. D., Poornima P., 2025



1. Introduction

The heat treatment procedure known as annealing has a substantial effect on the dielectric properties of thin films of titanium dioxide (TiO₂). The TiO₂ is a material that is frequently used in electronic devices because of its excellent optical transparency, chemical stability, and dielectric constant. These devices include sensors, memory devices, and capacitors. The substantial number of studies published in the literature over the past ten years indicates the interest in TiO₂ [1–9]. TiO₂ thin-film production using atomic layer deposition and its dielectric characteristics [10]. TiO₂ thin films produced by pulsed laser deposition: their structural and dielectric characteristics [11]. Spray pyrolysis is the most used method of film synthesis of all the approaches [12]. Technology-related applications for titanium oxide films include solar cells, thin-film transistors, sensors, and other devices. Numerous techniques, including thermal evaporation of oxide powders, electron beam evaporation, chemical vapor deposition, sputtering, sol–gel, and spray deposition, can be used to generate TiO₂ thin films. However, each technique has pros and cons. Since spray deposition offers low processing temperatures, low cost of manufacturing, and improved control over the deposition settings, it affords an easy solution to include TiO₂ devices into Si technology. In order to improve device performance, future nanoelectronic devices may use metal oxides with high dielectric constants in place of TiO₂ in the gate and high-mobility semiconductors like Si in the active channel [13, 14]. Critical performance parameters of MOS capacitors and transistors for aggressive oxide scaling with equivalent oxide thickness (EOT) are determined by the interface between dielectric materials and Si. The capacitance methods of semiconductor examination, which provide comprehensive information about the properties of localized electronic states (or energy levels), have gained significant recognition [15–17]. After being annealed in an oxygen environment, the TiO₂ thin films' dielectric constant greatly increased. Improvements in the films' crystallinity and decrease in oxygen vacancies are responsible for this increase in the dielectric constant. These films can be used in capacitors, transistor

gate dielectrics, and other electronic devices because of their enhanced dielectric qualities [18]. "Surface states" refers to the localized electronic states that are connected to the surface area. Their existence is caused by the periodic lattice structure breaking at the surface, surface preparation, oxide layer development, and semiconductor impurity concentration. The existence of an interfacial layer between the contact materials and interface states at the oxide layer/semiconductor interface, however, frequently disturbs this idealized scenario. In this study, the dielectric parameters for (Pt/TiO₂/Si) MOS capacitors in the voltage range of -2V to +2V at different temperatures were examined. The dielectric parameters were obtained from $C-V$, $\tan(\delta)$ -Voltage, $G/\omega-\omega$, and $Z-f$ measurements. The capacitors were deposited at 300 °C and then annealed at 400 °C, 500 °C, and 600 °C.

The primary goal of this research involves growing. Depending on the annealing temperature, annealing usually improves the films crystalline structure by converting their amorphous or less crystalline structures into clearly defined crystalline phases like rutile or anatase. Because there are fewer flaws and grain boundaries in the film as a result of this increased crystalline, the dielectric qualities—such as a higher dielectric constant and less dielectric loss—are improved.

2. Experimental

Acetyl acetate was used as a complexing agent, absolute ethanol was used as a solvent, and titanium (IV) isopropoxide was used as the source material for the spray pyrolysis deposition (SPD), which produced the TiO₂ thin films under ideal conditions [19]. The silicon wafers were cleaned using RCA-1 and RCA-2 prior to deposition. TiO₂ thin films were deposited using 0.1 mol TiO₂ precursor solution at 300 °C substrate temperature. Following deposition, isochronal annealing experiments were conducted in air at 400 °C, 500 °C, and 600 °C for a continuous duration of 30 minutes.

An EDAX and SEM were used to study the surface morphology under a field emission scanning electron microscope (ULTRA 55, Karl Zeiss). To investigate the dielectric characteristics, 100 platinum dots were deposited to create electrical connections. The microstructure,

surface morphology, and general quality of the TiO₂ thin films are similarly impacted by annealing. It can boost the density of the film and lessen the existence of residual stresses, both of which add to the improved dielectric performance. Because of this, annealed TiO₂ thin films have better electrical insulation and stability, which makes them more appropriate for use in optoelectronic and electronic devices.

2.1. Material characterization

The X-ray diffraction (XRD) patterns of TiO₂ films as-deposited at 300 °C and those annealed in air at 400 °C, 500 °C, and 600 °C are displayed in Fig. 1. There are no noticeable peaks in the amorphous structure of the film as it was deposited at 300 °C. The anatase phase of TiO₂ is shown by peaks in the film that was annealed at 400 °C. Along with the anatase phase, the films annealed at 500 °C and 600 °C exhibit the appearance of peaks corresponding to the rutile phase of TiO₂. Higher annealing temperatures result in more intense rutile peaks, suggesting a larger percentage of the rutile phase at higher temperatures [20].

A distinct pattern of growing crystallite size with increasing annealing temperature is seen in the estimated crystallite sizes of 10.62, 13.73, 16.04, and 17.35 nm derived from X-ray diffraction using the Scherrer formula. Grain sizes derived from SEM pictures are, on average, 13.6, 16.3, 17.5, and 27.3 nm. As expected given that grains seen in SEM may include several

crystallites, the grain sizes derived from SEM are consistently greater than the crystallite sizes ascertained via XRD. This disparity raises the possibility of smaller crystallites coalescing at higher temperatures as well as the presence of contributions from grain boundaries. Smooth surface roughness and a consistent, compact distribution of grains are shown in the SEM picture of the deposited TiO₂ films in Fig. 2a. The histograms reveals that, the *x*-axis represents grain size ranges, and the *y*-axis shows the number of grains in each size range. Temperature affects the distribution of grain sizes. The distribution of grain sizes in TiO₂ films at various temperatures is revealed by the investigation. The histograms demonstrate that the distribution of grain sizes changes with temperature, with smaller grain clusters becoming more pronounced at 500 °C and 600 °C, expanding at 400 °C, and more densely packed at 300 °C.

The energy dispersive analysis X-ray spectrum is displayed in Fig. 2b. As samples are deposited and annealed, the weight fraction of oxygen and Ti changes. The produced TiO₂ thin films' chemical composition analysis shows good stoichiometry. The weight % of Ti and oxygen fluctuates for samples that are annealed and deposited, according to energy dispersive analysis X-ray spectrum analysis. The results obtained are in good agreement with the previously reported works [21, 22].

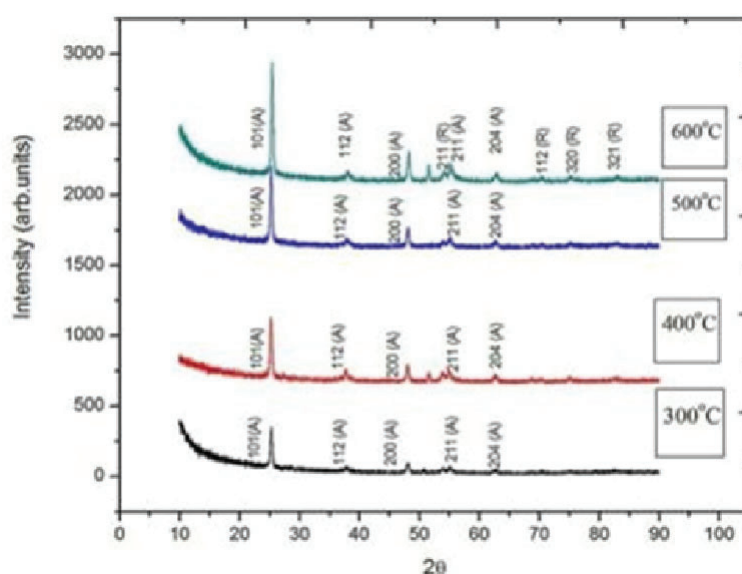


Fig. 1. XRD pattern of air-annealed and as-deposited thin films of TiO₂

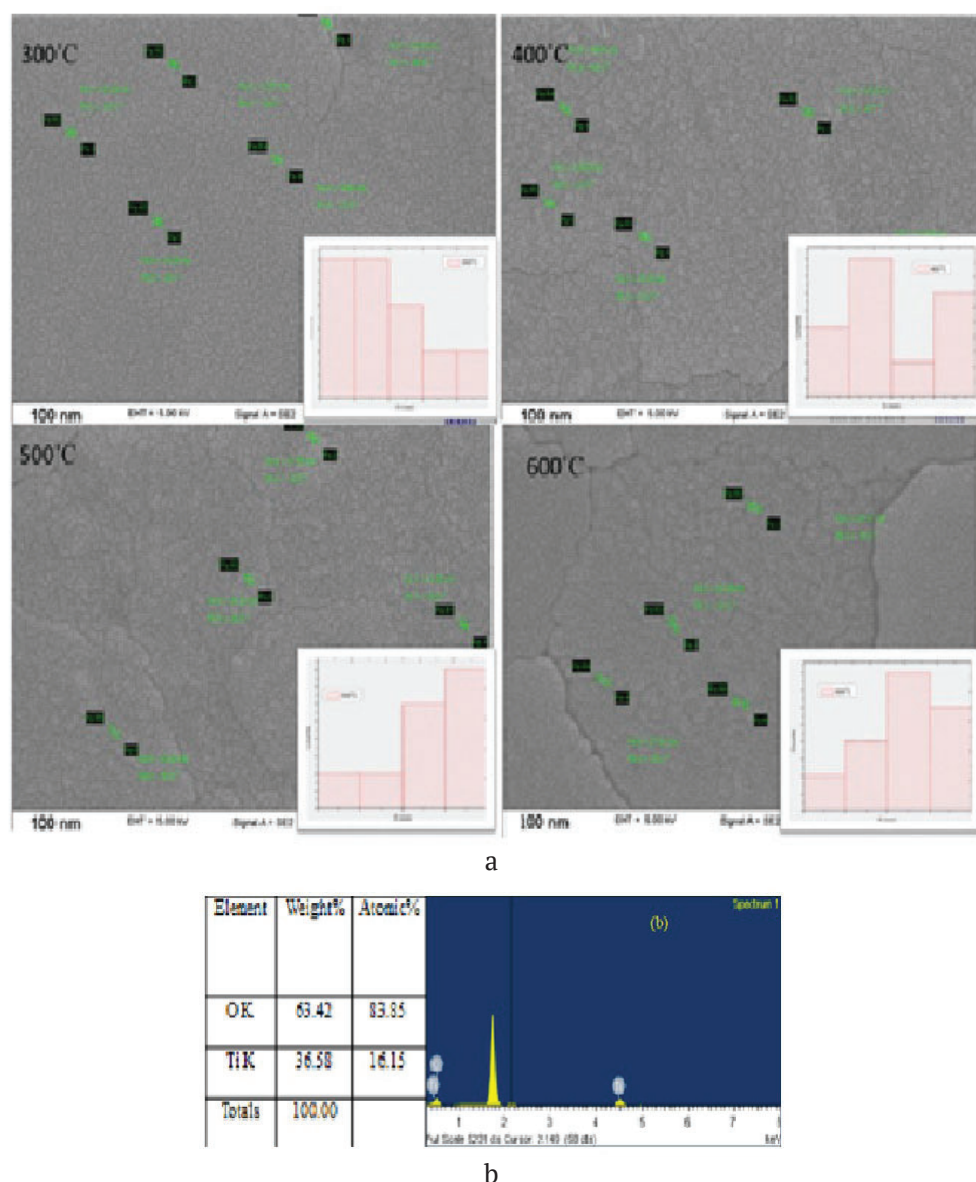


Fig. 2. (a) SEM (inset: Histogram) and (b) EDX spectrum of TiO₂ thin films as deposited

2.2. Dielectric features

The $\tan(\delta)$ –Voltage characteristics for both deposited and annealed films are displayed in Fig. 3 as a function of voltage (+2V to –2V) at a constant frequency of 1MHz. Near zero bias, a tiny peak emerges, which could be the result of the flat band shift making the dielectric losses more noticeable. As heat treatment is applied, it can be seen that the resulting dissipation factor or loss factor decreases, which reduces interface trapped charge and dangling bonds. Low-frequency impedance is controlled by the interface states with the substrate and the dielectric properties of the TiO₂ layer, as shown in Fig. 4. Capacitive

reactance decreases with frequency, allowing the intrinsic characteristics of the dielectric material to have a greater impact on impedance behavior. An injection locking phenomena involving oxide charge density oscillation may be the cause of the lowering impedance values with increasing frequency [23, 24]. The dielectric and conductive characteristics of the films are revealed by conducting conductance versus angular frequency analysis for MOS devices with as-deposited TiO₂ thin films annealed at different temperatures [25]. Interface states with the substrate and the dielectric characteristics of the TiO₂ layer control low-frequency impedance. Because capacitive reactance decreases with frequency, the inherent

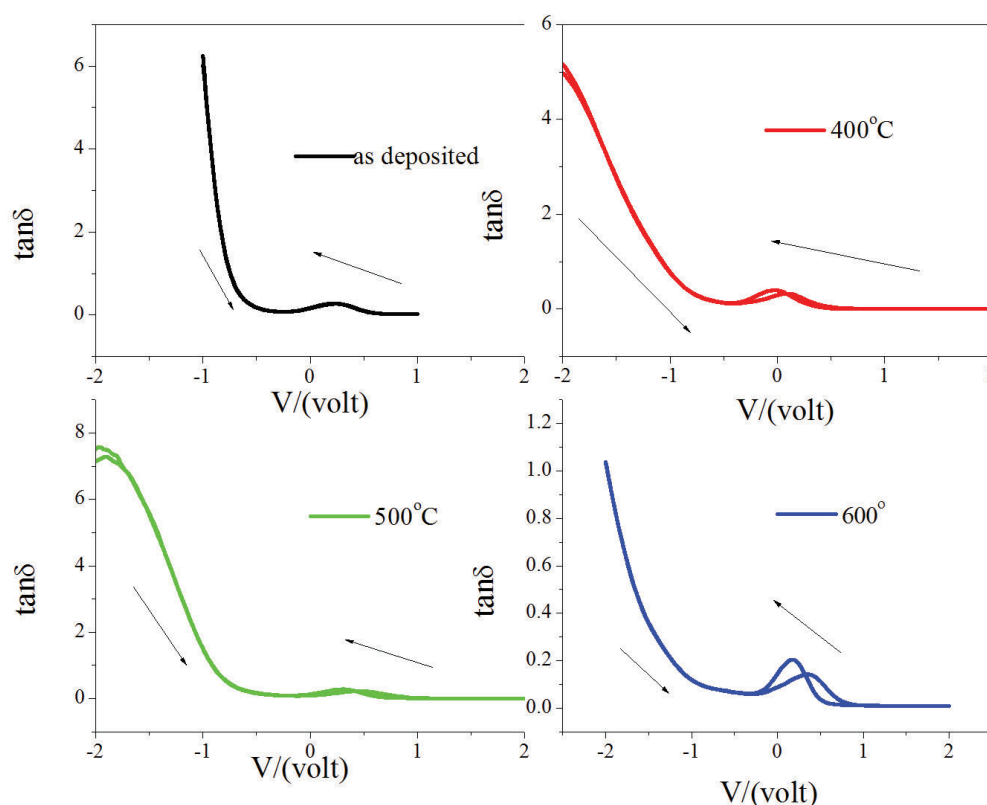


Fig. 3. $\tan \delta$ -Voltage characteristic of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

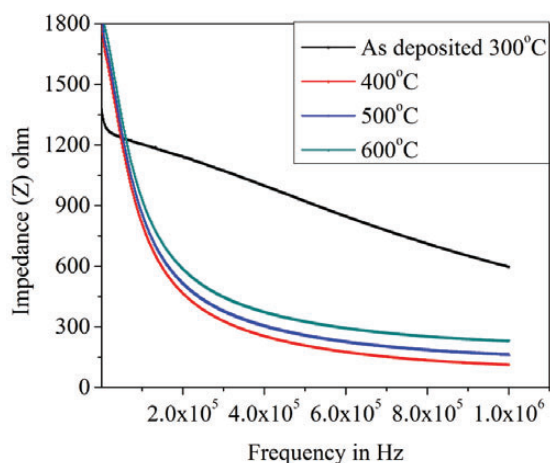


Fig. 4. Impedance versus frequency of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

properties of the dielectric material can have a greater impact on impedance behavior. The decreasing impedance values at increasing frequencies could be explained by an injection locking phenomenon involving oxide charge density oscillation.

The intriguing characteristic is that conductance increases with frequency shown

in Fig. 5, this may be due to an interface-trapped charge [26]. An increasing annealing temperature is shown to cause a decrease in conductance, which is ascribed to an increase in leakage current [27]. The variation of dielectric losses with applied voltage is shown by the $\tan(\delta)$ – Voltage characteristic of MOS devices employing as-deposited TiO₂ thin films. Due to dielectric property changes, this characteristic can be significantly altered when TiO₂ thin films are annealed at different temperatures. The $\tan(\delta)$ becomes more stable at higher annealing temperatures across a wider voltage range. This stability suggests lower leakage currents and better film quality. The Fig. 6 shows parallel resistance (R_p) versus frequency at different temperatures for a MOS device. The steepest decrease is at lower frequencies, while higher frequencies show more gradual decreases. The device's AC response characteristics and temperature dependence suggest thermal activation of charge carriers, and the variation in resistance patterns suggests changes in the material's electronic properties. The MOS device's series resistance (R_s) is displayed against

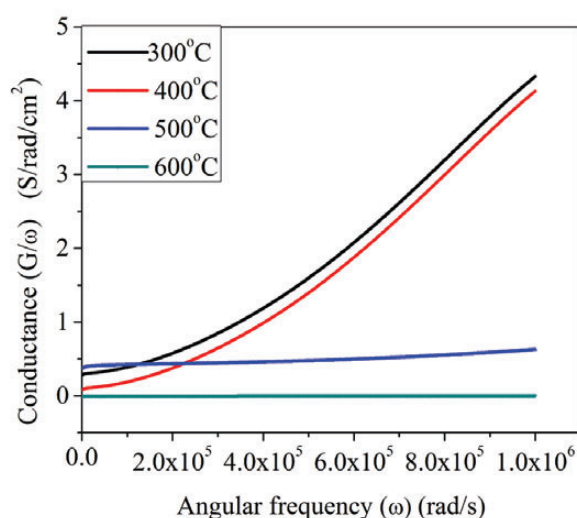


Fig. 5. $(G/\omega-\omega)$ conductance versus angular frequency of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

frequency in Fig. 7. The main findings are that the series resistance exhibits capacitive behavior, beginning high at low frequencies and gradually decreasing with increasing frequency. In comparison to the as-deposited state, the series resistance dramatically drops at 300, 400, 500, and 600 °C, particularly at higher frequencies. The presence of relaxation processes connected to the microstructure alterations in the MOS stack is suggested by the resistance plots' unique peaks at different frequencies. The MOS device's zeta (Z) is shown against frequency in Fig. 8. The authors noted that impedance exhibits normal capacitive behaviour, beginning high at low frequencies and decreasing with increasing frequency. The presence of relaxation processes is indicated by the impedance plots unique peaks at different frequencies at 500 °C. The impedance curve exhibits a further decline in magnitude at 600 °C, suggesting a lessening of the capacitive effects. The impedance curve rapidly decreases at higher frequencies at 400 °C, indicating better conductive qualities.

3. Conclusion

At a temperature of 300 °C, the interfacial insulating layers were deposited using the SPD process and subsequently annealed isochronally. The XRD patterns of TiO₂ films observed that, the amorphous structure is absent at 300 °C, while the anatase phase and rutile phase are visible at

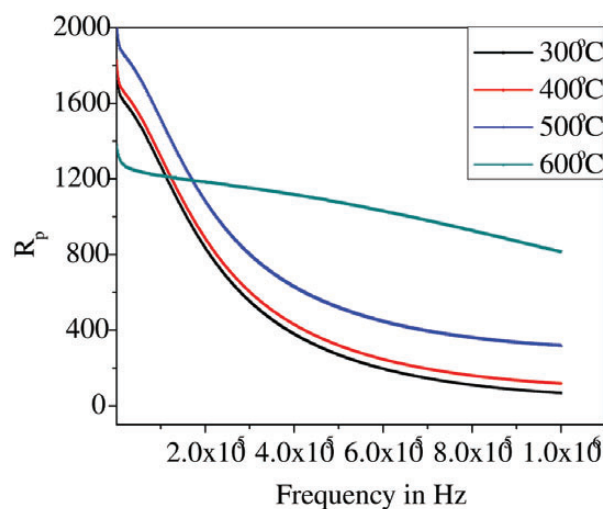


Fig. 6. Parallel resistance versus frequency of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

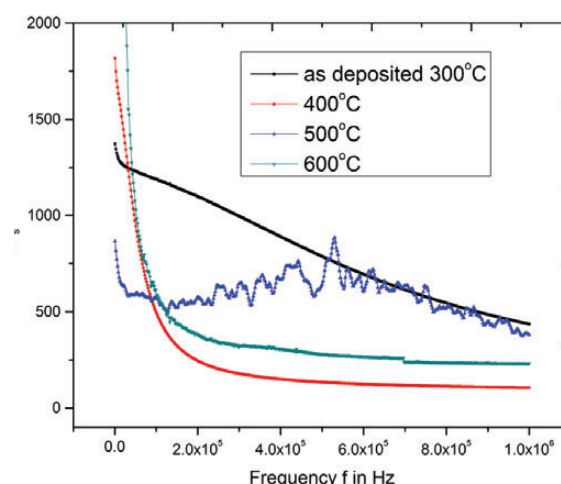


Fig. 7. Series resistance versus frequency of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

annealed at 400 °C, 500 °C, and 600 °C. Crystallite sizes increase with annealing temperature, with estimated sizes of 10.62, 13.73, 16.04, and 17.35 nm. SEM grain sizes are consistently greater than XRD, indicating a growing pattern. The EDAX analysis revealed a stoichiometric Titanium (Ti): Oxygen (O) ratio, with a uniform distribution of TiO₂ nano-particles on the surface.

The dielectric characteristics of MOS devices, including $\tan(\delta)$, conductance, and impedance, were investigated. For (Pt/TiO₂/Si) MOS capacitors, the $\tan \delta$ – Voltage, $G/\omega - \omega$, and Z - f properties were measured. The influence of annealing on the electrical properties of the films is shown

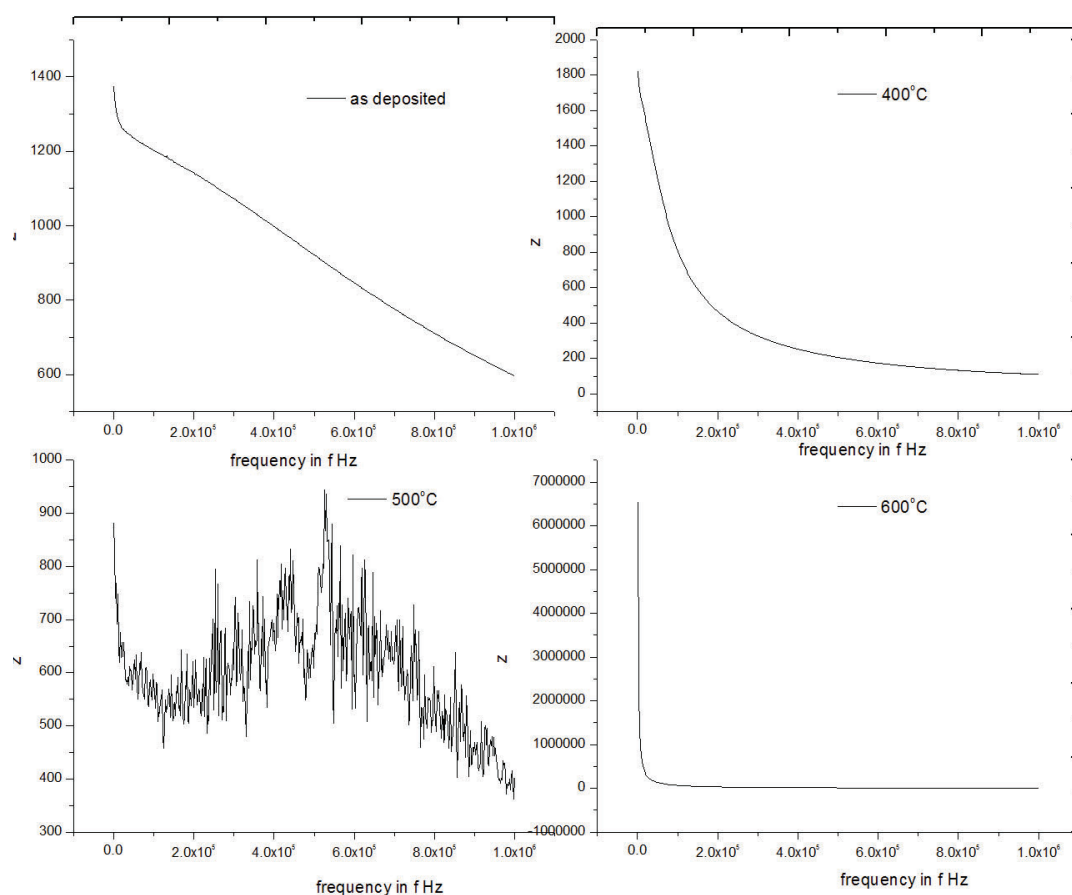


Fig. 8. Zeta (Z) versus frequency of MOS devices for TiO₂ thin films annealed at various temperatures

by conductance versus angular frequency study for MOS devices with TiO₂ thin films. Lower conductance at low frequencies and more stable dielectric behaviour at higher frequencies are the results of annealing, which efficiently decreases defects and increases crystalline. The hysteresis loop shows decreased losses due to thermal treatment at 600 °C, which they ascribe to fewer broken bonds and trapped charges at the interface. The parallel resistance decreases rapidly at different temperatures, suggesting thermal activation of charge carriers and changes in the material's electronic properties. The MOS device's series resistance, exhibiting capacitive behaviour, decreasing with frequency, particularly at higher frequencies, compared to the as-deposited state. The MOS device's zeta (Z) shows normal capacitive behaviour, with relaxation processes indicated by unique peaks at 500 °C, 600 °C, and 400, with a decline in magnitude at 600 °C and better conductive qualities at 400 °C.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

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.

Reference

1. Zhao L., Wang J., Gai Z., ... Wang X. Annealing effects on the structural and dielectric properties of (Nb + In) co-doped rutile TiO₂ ceramics. *RSC Advances*. 2019;9: 8364-8368. <https://doi.org/10.1039/c9ra00564a>
2. Akgul U. Structural and dielectric properties of TiO₂ thin films grown at different sputtering powers. *The European Physical Journal Plus*. 2019;134: 3. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12407-7>
3. Zheng Q., Fang G., Cheng F., Lei H., Qin P., Zhan C. Low-temperature solution-processed graphene oxide derivative hole transport layer for organic solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013;46(13): 135101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/13/135101>
4. Alaya Y., Souissi R., Toumi M., ... Alaya S. Annealing effect on the physical properties of TiO₂ thin films deposited

by spray pyrolysis. *RSC Advances*. 2023;32(13): 21852–21860. <https://doi.org/10.1039/d3ra02387g>

5. Juma A., Acik I. O., Mere A., Krunk M. Dielectric relaxation and conduction mechanisms in sprayed TiO₂ thin films as a function of the annealing temperature. *Applied Physics A*. 2016;122(4). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9874-4>

6. Sharma R. K., Chan P. C. H., Tang Z., Yan G., Hsing I.-M., Sin J. K. O. Sensitive, selective and stable tin dioxide thin-films for carbon monoxide and hydrogen sensing in integrated gas sensor array applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001;72(2): 160–166. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(00\)00646-8](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(00)00646-8)

7. Brinzari V., Korotcenkov G., Golovanov V. Factors influencing the gas sensing characteristics of tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities of control. *Thin Solid Films*. 2001;391: 167. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)00978-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)00978-6)

8. Karadeniz S., Tuğluoğlu N., Serin T. Substrate temperature dependence of series resistance in Al/SnO₂/p-Si (111) Schottky diodes prepared by spray deposition method. *Applied Surface Science*. 2004;233(1–4): 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.216>

9. Altindal S., Karadeniz S., Tuğluoğlu N., Tataroğlu A. The role of interface states and series resistance on the *I*–*V* and *C*–*V* characteristics in Al/SnO₂/p-Si Schottky diodes. *Solid-State Electronics*. 2003;47(10), 1847–1854. [https://doi.org/10.1016/s0038-1101\(03\)00182-5](https://doi.org/10.1016/s0038-1101(03)00182-5)

10. Kim T., Jeon J., Ryu S. H. ... Kim S. K. Atomic layer growth of rutile TiO₂ films with ultrahigh dielectric constants via crystal orientation engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024;16(26): 33877–33884. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08379>

11. Nasir N. A., Shabeeb K. M., Hassan A. K., Mahmood S. M. Structural, optical, and electrical characteristics of titanium dioxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Iraqi Journal of Industrial Research*. 2023;10(3): 1–10. <https://doi.org/10.53523/ijoirvol10i3id349>

12. Chandrashekar H. D., Basavaraj Angadi, Poornima P., Shashidhar R., Murthy L. C. S. Optical properties of (TiO₂)_{1-x}(CuO)_x pseudo binary oxides thin films prepared by spray pyrolysis technique. *International Journal of Nanotechnology*. 2017;14: 9–10. <https://doi.org/10.1504/ijnt.2017.086771>

13. Chi On Chui, Ramanathan S., Triplett B. B., McIntyre P. C., Saraswat K. C. Germanium MOS capacitors incorporating ultrathin high- κ /gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*. 2002;23(8): 473–475. <https://doi.org/10.1109/led.2002.801319>

14. Ritenour A., Khakifirooz D. A., Antoniadis R. Z., Lei W., Tsai A., Dimoulas A. Subnanometer-equivalent-oxide-thickness germanium *p*-metal-oxide-semiconductor field effect transistors fabricated using molecular-beam-deposited high- κ /metal gate stack. *Applied Physics Letters*. 2006;88(13): 132107. <https://doi.org/10.1063/1.2189456>

15. Deuling H., Klausmann E., Goetzberger A. Interface states in Si/SiO₂ interfaces. *Solid-State Electronics*. 1972;15(5): 559. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(72\)90157-8](https://doi.org/10.1016/0038-1101(72)90157-8)

16. Nicollian E. H., Brews J. R. Rapid interface parameterization using a single MOS conductance curve. In: *MOS Physics and Technology*. New York: Wiley, 1982. 906 p. 1982

17. Zhao Y., Tripathi M., Čerņevičs K., ... Kis A. Electrical spectroscopy of defect states and their hybridization in monolayer MoS₂. *Nature Communications*. 2023;14(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35651-1>

18. Kumar A., Manavalan S. G., Gurumurthy V., Jeedigunta S., Weller T. Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films. *Materials Science and Engineering B*. 2007;139: 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.02.005>

19. Chandrashekar H. D., Basavaraj Angadi, Ravikiran Y. T., Poornima P., Shashidhar R., Murthy L. C. S. Nano porous Al₂O₃-TiO₂ thin film based humidity sensor prepared by spray pyrolysis technique. *AIP Conference Proceedings*. 2016;1728(1): 020615. <https://doi.org/10.1063/1.4946666>

20. Jurek K., Szczesny R., Trzcinski M., Ciesielski A., Borysiuk J., Skowronski L. The influence of annealing on the optical properties and microstructure recrystallization of the TiO₂ layers produced by means of the e-BEAM technique. *Materials*. 2021;14(19): 5863. <https://doi.org/10.3390/ma14195863>

21. Chandrashekar H. D., Basavaraj Angadi, Shashidhar R., Poornima P., Murthy L. C. S. Isochronal effect of optical studies of TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Advanced Science Letters*. 2016;22: 739–744. <https://doi.org/10.1166/asl.2016.6975>

22. Ray S. C., Mishra D. K., Panda A. B., Wang H. T., Bhattacharya (Mitra) S., Pong W. F., Temperature-dependent electronic structure of TiO₂ thin film deposited by the radio frequency reactive magnetron sputtering technique: X-ray absorption near-edge structure and X-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022;126(20): 8553–8966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02311>

23. Hiraoka T., Arikawa T., Yasuda H., ... Tanaka K. Injection locking and noise reduction of resonant tunneling diode terahertz oscillator. *APL Photonics*. 2021;6(2). <https://doi.org/10.1063/5.0033459>

24. Lee D., Kwak M., Lee J., Woo J., Hwang H. Linear frequency modulation of NbO₂-based nanoscale oscillator with Li-based electrochemical random access memory for compact coupled oscillatory neural network. *Frontiers in Neuroscience*. 2022;16: 939687. <https://doi.org/10.3389/fnins.2022.939687>

25. Chandrashekar H. D., Poornima P. Temperature influences of the interfacial layer in MOS (Pt/TiO₂/Si) structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 406–414. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11266>

26. Ahiboz D., Nasser H., Aygün E., Bek A., Turan R. Electrical response of electron selective atomic layer deposited TiO_{2-x} hetero contacts on crystalline silicon substrates. *Semiconductor Science and Technology*. 2018;33(4): 045013. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aab535>

27. Zhang D., Shin P., Wu X., Ren W. Structural and electrical properties of sol-gel-derived Al-doped bismuth ferrite thin films. *Ceramic International*. 2013;39(1): S461–S464. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.114>

Information about the authors

H. D. Chandrashekar, MSc, Mphil, PhD, Associate Professor, Department of Physics, SriHDDGFGC (Hassan, Karnataka, India).

<https://orcid.org/0000-0001-9976-3128>
chandruhdcs@gmail.com

P. Poornima, MSc, Mphil, PhD, Associate Professor, Department of Physics, Maharani Science College (Mysore, Karnataka, India).

<https://orcid.org/0000-0001-7685-6778>
poornimaputtegowda81@gmail.com

Received November 2, 2024; approved after reviewing March 27, 2025; accepted for publication April 15, 2025; published online September 25, 2025.



Оригинальные статьи

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13011>

Synthesis and study of graphene oxide obtained from waste transparent polythene bags using Modified Hummers method

S. Shukla¹✉, M. Kamal²

¹Department of Chemistry, Christ Church College,
Mall Road, Bada Chauraha, Kanpur 208001, India

²Department of Chemistry, Christ Church College,
Mall Road, Bada Chauraha, Kanpur 208001, India

Abstract

Purpose: Plastic industry has seen explosive growth in previous decades over the world. Every sphere of day to day life revolves around plastic products. The used plastic gets accumulated on the Earth's surface and serves as a contaminant causing soil, land and water pollution. Waste plastic needs proper management and elimination from the biotic layer of the ecosystem. Most potent solution is conversion of plastic waste into a functional carbon material. Present work concentrates on upcycling of waste plastic into economically crucial material that is graphene oxide. The waste polythene bags were successfully converted to graphitic carbon which in turn serves as the base for the synthesis of graphene oxide using modified Hummers method.

Experimental: The analysis was made by studying the FTIR spectra, SEM images and XRD graphs. The FTIR confirms the presence of hydroxyl and carbonyl groups along with carbon-carbon interaction. Surface morphology shows the porous and layered structure with an average particle size of 2.74 µm. X-ray diffractogram illustrates the crystal structure of the graphene oxide and interlayer spacing.

Conclusions: With the characterisation results, the synthesis of graphene oxide from plastic waste was verified.

Keywords: Polythene bags, Carbon material, Graphene oxide, Modified Hummers method, Environment protection

Acknowledgement: We are highly grateful for the support provided by the principal of our institution Christ Church College, Kanpur. We would also like to extend our gratitude to IIT Kanpur for providing the analysis facilities.

For citation: Shukla S., Kamal M. Synthesis and study of graphene oxide obtained from waste transparent polythene bags using Modified Hummers method. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 354–362. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13011>

Для цитирования: Шукла С., Камал М. Синтез и исследование оксида графена, полученного из отходов прозрачных полиэтиленовых пакетов с использованием модифицированного метода Хаммерса. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 354–362. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13011>

✉ Shireen Shukla, e-mail: Shireenshukla97@gmail.com

© Shukla S., Kamal M., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Introduction

Plastic contamination of ecosphere has become a common issue all around the Globe. Many developing countries are not only finding possible alternatives for plastic products but also researching extensively to reduce the plastic currently present in the environment as pollutant. Plastic products are sizeable components of automotive, construction, healthcare and electronic industries. Packaging industry forms one of the highest plastic consuming industry [1, 2]. Due to its increasing demand the production is increasing exponentially every year. The unique properties of plastic such as flexibility and durability have now become the disadvantage of plastic usage. The persistent plastic waste on Earth surface is the source of air, water and land pollution. Apart from this, polythene bags also cause major clogging of roadside drains in India resulting in stagnant polluted water in human colonies [2]. The dumped plastic somehow finds its way into water bodies, henceforth causing a negative impact on the marine environment. The presence of microscopic pieces of plastic termed as microplastic was reported by Surthy and Ramasamy [3] in the Vembanad Lake, Kerala, India. The results from the 10 samples of sediments collected from various latitudes of the lake reveals a range of microplastic concentration in the water body. The concentration ranges from 96 to 497 microplastics in per metre square of area with an average of 252.2 m^{-2} . Out of the all types of plastic, Low Density Polythene was found to be most abundant in the lake water. Marina beach, the longest stretched beach of India under investigation revealed the presence of microplastic of different shapes, colour and category of plastic [4]. These microplastic show detrimental effects in all strata of living organisms and thus an ideal solution is required. The methods of plastic control such as recycling, incineration and landfill were found best previously.

A recent study shows the release of chemicals and toxicants from incineration and landfill of plastic waste. The particulate emission, volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons are the by products of plastic combustion [5]. The mentioned paths along with Government policies are required for diminishing the plastic pollution. However, the methods fall

short due to lack of awareness and public effort [6, 7]. A scientific step of creating a novel polymer with different sets of properties as of plastic would mark a difference [7].

Another alternative is conversion of plastic waste to fuel and functional carbon material. Pyrolysis and catalytic pyrolysis have been utilised for conversion of waste plastic to oil which further was experimented as transportation fuel [8, 9]. More recent study reveals the accomplished efforts of converting plastic waste into carbon material of various forms. Nanostructures such as spheres, fibres, tubes and sheets can be obtained by varying the synthesis conditions [10, 11]. Scientist have experimented the conversion of various types of plastics into diverse carbon materials. The experimental conditions play an impactful role in determining the characteristics of the material formed [12]. The most crucial allotrope of carbon is Graphene and its derivatives, it has gained great attention in the recent years since its extraction using scotch tape. In a review by Berktaş and team, the importance of graphene is highlighted along with stating varied greener and cost effective raw materials for its production [13]. Graphene has exceptional conducting, mechanical and optical properties owing to which it attracts both physicists and chemists [14]. Graphene oxide has a similar layered structure as that of graphite and can be synthesised by introducing oxygen atoms in between graphitic layers. Graphene oxide can act as a precursor for the synthesis of graphene sheets namely reduced graphene oxide [15, 16].

Graphene oxide having properties similar to graphene is utilised in diverse fields such as an adsorbent for purification, as biosensors and as membranes [16]. Graphene has multiple synthesis procedures including mechanical exfoliation and chemical vapour deposition. However, these methods are restricted to small scale synthesis. For bulk scale chemical methods are preferred, one of them is use of strong oxidising agents under the Modified Hummers method [17, 18]. Graphene is obtained in the form of the graphene oxide using this method, which can further reduced to graphene. Hummer's method although being an efficient and trusted route still has some major defects. The use of KClO_3 along with HNO_3 was highly exothermic as well as liberated toxic gases such as NO_2 , N_2O_4 and ClO_4 [19, 20]. The

Modified Hummers method employs NaNO_3 , KMnO_4 and H_2SO_4 as oxidising agents by the production of MnO_4^- ions. Addition of H_2O_2 helps in the removal of residual manganate ions and termination of the reaction [20, 21]. The modified method is considerably effective, less toxic and highly applicable [22, 23].

In this study, we convert plastic waste in the form of Polyethylene (PE) into graphitic material which acts as the substrate for Graphene oxide synthesis. The method is environment friendly and highly efficient as well as less laborious.

2. Experimental procedure

2.1. Collection of waste polythene bags

Waste plastic bags were collected from various garbage dumping areas of our city Kanpur as illustrated in Fig. 1. The bags were washed to remove the unwanted dust, dirt and other degradable waste. The cleaned bags were allowed

to sun dry until extra moisture is lost and then further steps were carried on.

2.2. Preparation of cleaned polythene bags

After washing and drying, the cleaned bags underwent a manual separation on the basis of colour, transparent bags were kept separately. The bags were then cut into small sized pieces manually using a paper cutter and scissor as shown in Fig. 2.

2.3. Conversion to graphite

The small chips of polythene were weighed and mixed with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1:3 ratio. To this 5 ml of ethanol and 45 ml of deionized water were added and stirred. Temperature range was maintained between 35–40 °C and rotation speed around 250 rpm. The mixture was stirred for 2 hours and then kept at rest for 24 hrs. The mixture was then heated inside a muffle furnace with a gradual rise of 10 °C per minute till the temperature reached

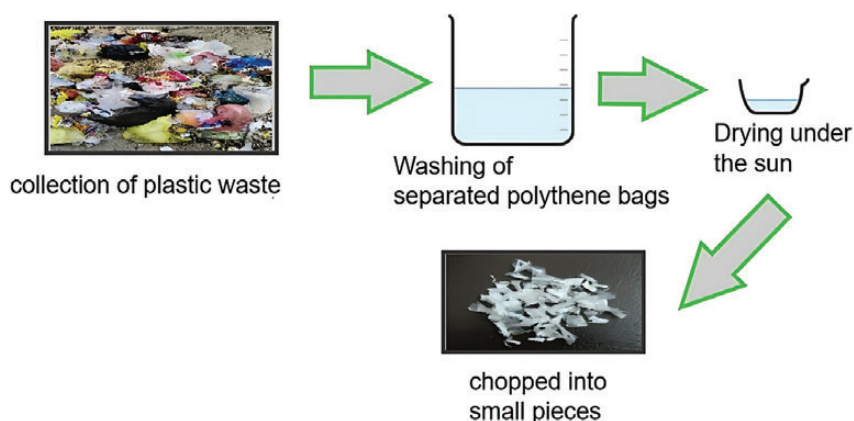


Fig. 1. Graphical Abstract showing the preparation of waste polythene

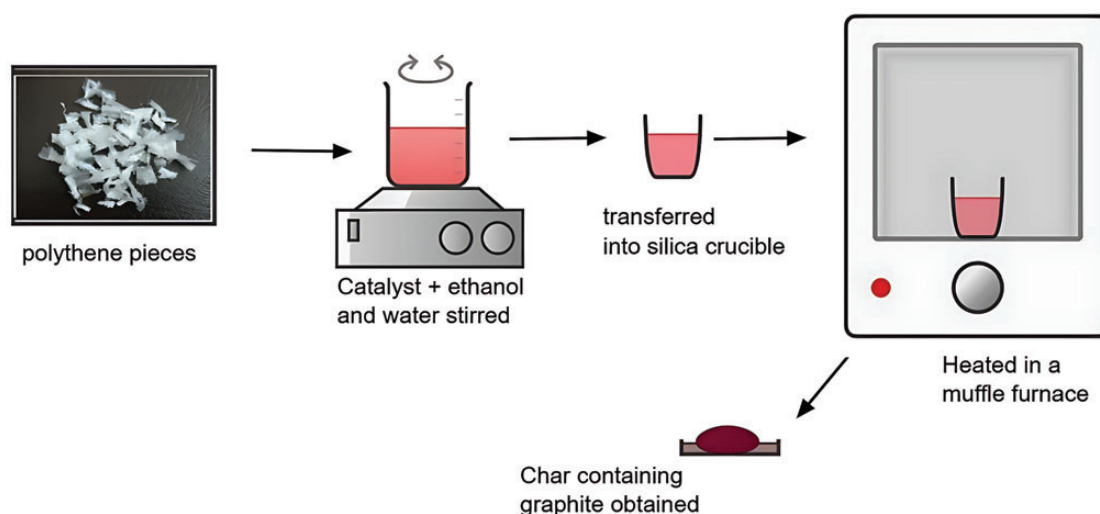


Fig. 2. Graphical Abstract show casing the formation the char

700 °C. The furnace was allowed to cool, then the char was obtained and weighed.

2.4. Graphene oxide synthesis

2.4.1. Acid wash of char

The 1g of char obtained in the previous step was acid washed to remove the catalyst and other impurities. The char was sonicated for an hour in 0.1 M HCl and kept for 24 hours in 0.1 M NaOH. The obtained graphitic carbon (GC) was used for further conversion to graphene oxide. This step helps in removal of all the excess ions of iron present in it.

2.4.2. Conversion to Graphene oxide

The Modified Hummers method employs NaNO_3 and KMnO_4 as the agents to introduce oxygen in between the layers of GC. The three components were mixed in a 1:1:5 ratio respectively as GC : NaNO_3 : KMnO_4 . The mixture was tardily added to 46.6 ml of H_2SO_4 and then stirred for an hour at a speed around 200 rpm as shown in Fig. 3.. After an hour the temperature was raise to 35–40 °C and again stirred for another half an hour. 5.3 ml of H_2O_2 and 80 ml of deionized water was added to the mixture continuing the stirring for another 30 minutes. On addition of H_2O_2 , occurrence of yellowish brown colour confirms

the formation of graphene oxide. On completion of the two hour process, the mixture was allowed to settle for a few minutes and then 10 ml HCl was added to balance the pH of the mixture. The mixture was centrifuged to obtain the graphene oxide (TGO) in semi liquid state which was allowed to dry at 60 °C in an oven for 24 hours to obtain a brownish and blackish powder. The TGO powder was further utilised for various characterisations.

3. Material characterisation

To confirm the formation of Graphene oxide the bonding was analysed by FTIR PerkinElmer Spectrum IR Version 10.6.1 with a range of 4000–400 cm^{-1} . The surface morphology was studied using FE Scanning Electron Microscopy (FESEM). To further detect the structure of the graphene oxide formed X Ray diffractometer XPERT-PRO with K alpha value of 1.540598 was brought into use.

4. Results and discussions

4.1. FTIR

The FTIR graph of TGO Fig. 5 are the FTIR graphs obtained for graphite carbon and graphene oxide. Fig. 5 b shows the presence of carbon carbon

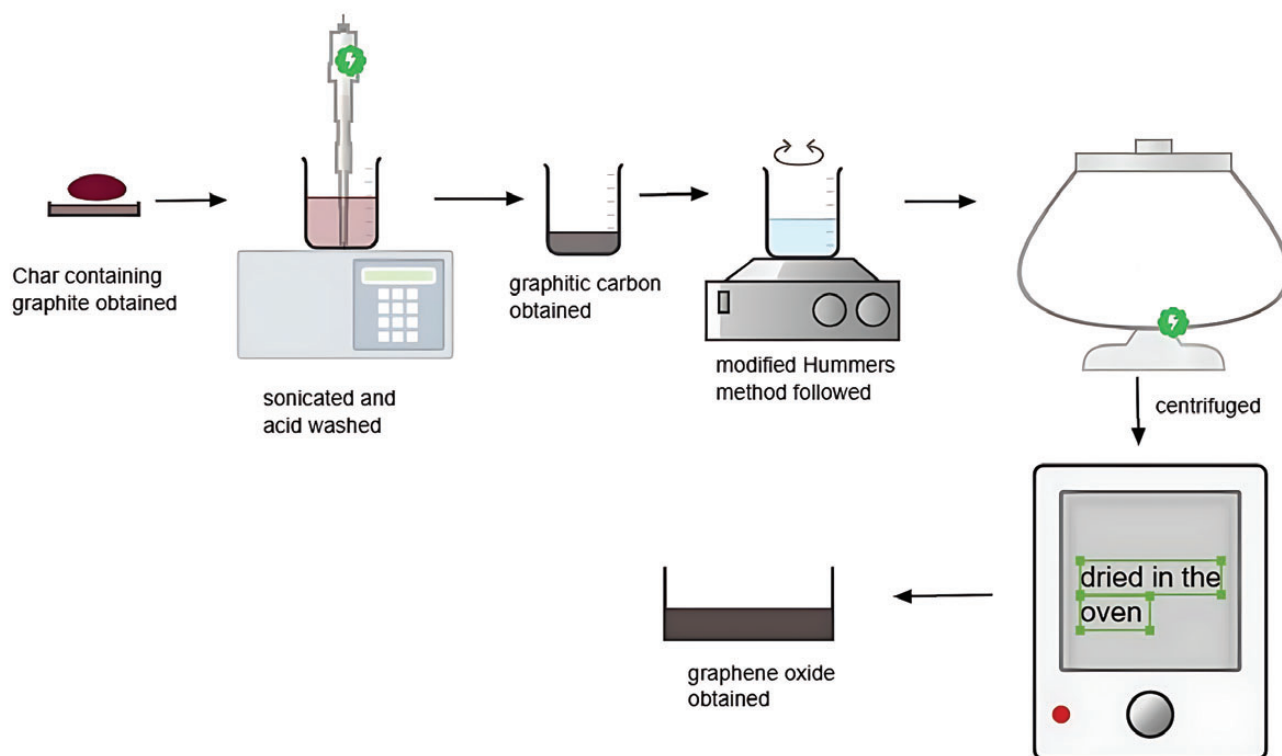


Fig. 3. Graphical Abstract for the preparation of graphene oxide



Fig. 4. Graphene oxide obtained from graphitic carbon

bond and carbon oxygen bonds to varying degrees. The spectra illustrates the vibrational group bands that include hydroxyl, carbonyl and aromatic double bond. The band around 3261.01 cm^{-1} is attributed to hydroxyl and carbonyl groups present in TGO. This confirms the addition of oxygen to the carbon atoms providing it the characteristic properties. The band in the region of 1644.94 cm^{-1} is due to the aromatic sp^2 carbon present in the form of C=O groups. The band around 1127.6 cm^{-1} and 1019.20 cm^{-1} confirms the presence of carbon oxygen stretching and C-O-C epoxy group in the TGO. The band at 974 cm^{-1} corresponds to the carbon carbon bending stretch. The obtained

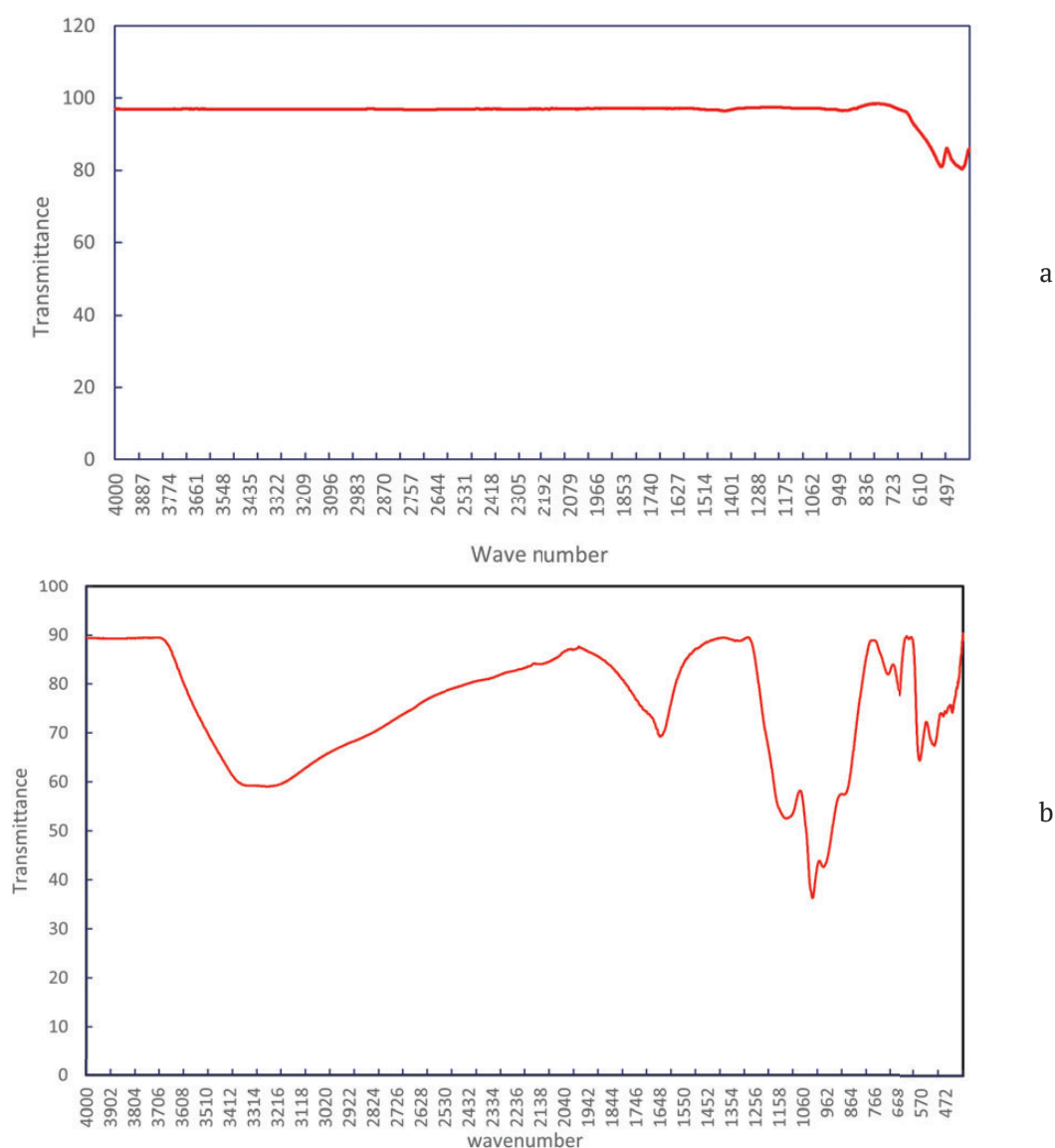


Fig. 5. The FTIR graph obtained for (a) graphitic carbon (b) graphene oxide synthesised

Table 1. Encloses the various peaks obtained from FTIR spectra for TGO and their analysis

S.no	(cm ⁻¹)	Bonding
	3261.01	-O-H stretching
	1644.94	-C=C-
	1127.6	-C=O- stretching
	1019.20	-C=O- stretching
	974.98	-C=C Bending

major peaks shown in Table 1 are consistent with the results for graphene oxide synthesized by the Hammer method in the previous literature [24, 25]. Thus, the graph is in favour of oxidation

of graphitic carbon using Modified Hummers Method. Fig. 5a shows a linear graph confirming the synthesis of graphitic carbon. A linear FTIR is often attributed to carbon rich compounds. The results as per the study of literature [26] are assuring the carbon carbon linkage.

4.2. Surface studies

The SEM (Fig. 6) images reveal the flaky and layered structure of the synthesised graphene oxide. In the images (a) and (b) under low magnification show the aggregated crystalline forms with pores on the surface. A similar image is obtained in the previous studies along

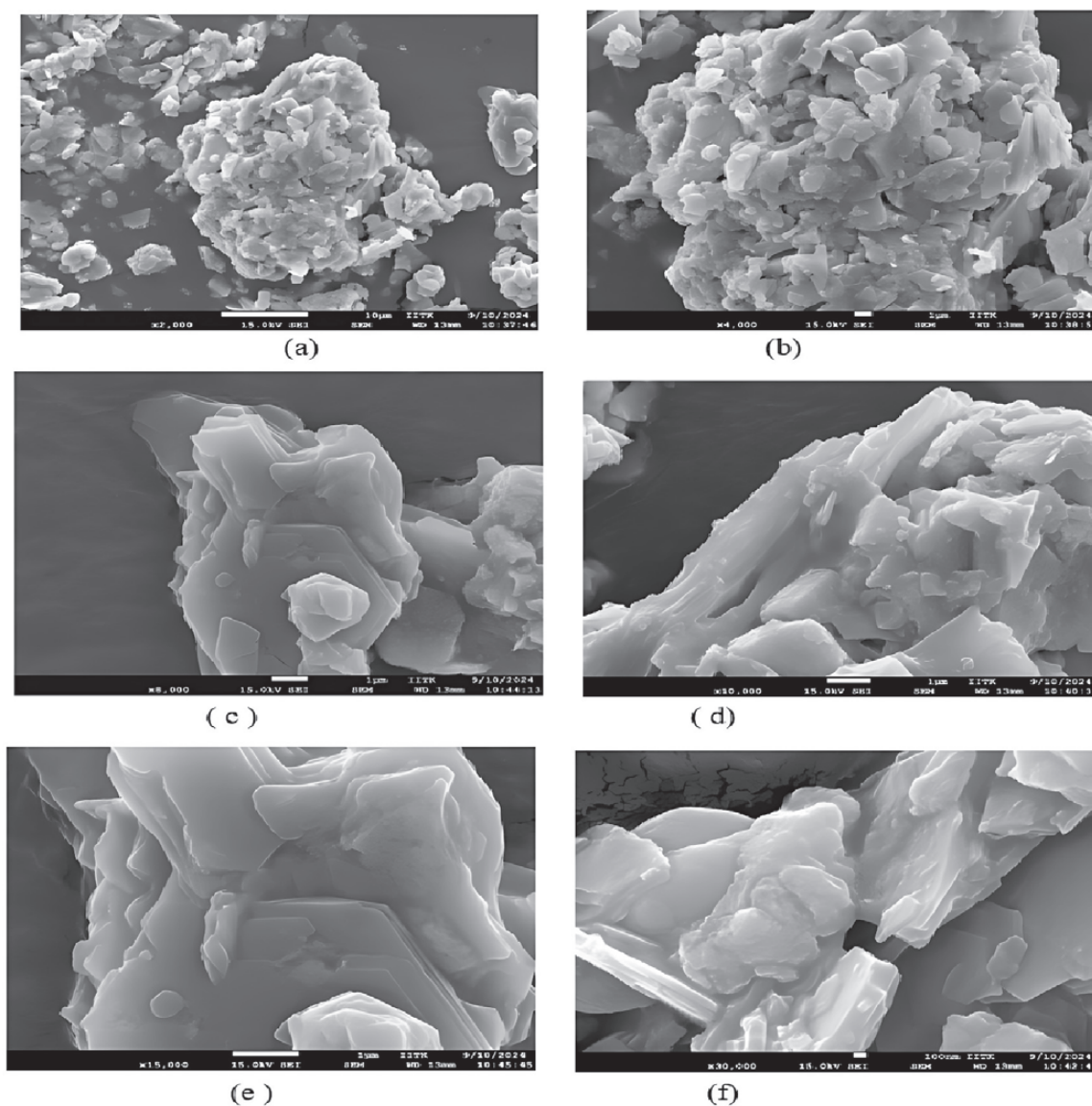


Fig. 6. FESEM was analysed under different magnifications (a) the image obtained at 2000× (b) image under 4000× (c) image obtained at 8000× (d) image under 10,000× (e) image obtained under 15,000× (f) image under 30,000×

with a highly compact structure [27]. Image (c) is revealing a symmetrical form with layered arranged sequentially giving it a high degree of orderness. Different magnifications reveal various forms of structures, the images obtained for TGO coincide with previous literature. A layered morphology can be noted in many studies and can thus be regarded as a significant feature of graphene oxide [28, 29]. The higher magnification also show case the presence of benzene ring like structure along with some hollow spaces. In images (e) and (f), the arrangement of layers can be seen vividly. The average particle size $2.74\ \mu\text{m}$ calculated from the image (b) assures the nanoscale particle formation. Particle size can influence the properties and application of graphene oxide [30]. The aggregation of particles and solubility depend upon the size of the grain.

4.3. X Ray Diffraction spectroscopy

XRD analysis was utilised to determine the crystal structure and inter layer distance of the graphene oxide. The peak observed at around 13° (as shown in Fig. 7(b)) is due the graphene oxide (110) with inter layer spacing calculated to be $0.337\ \text{nm}$ using the Bragg's Law:

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

A small peak at around 13° (as shown in Fig. 7(b)) shows the presence of graphitic carbon which was utilised as the substrate for the synthesis of graphene oxide. The interlayer spacing shows us the degree of oxidation that has occurred between the layers of graphite. A minute variation in the values of the diffraction peaks can be attributed to the amount of oxygen molecules that have occupied the inter layer space of graphitic carbon.

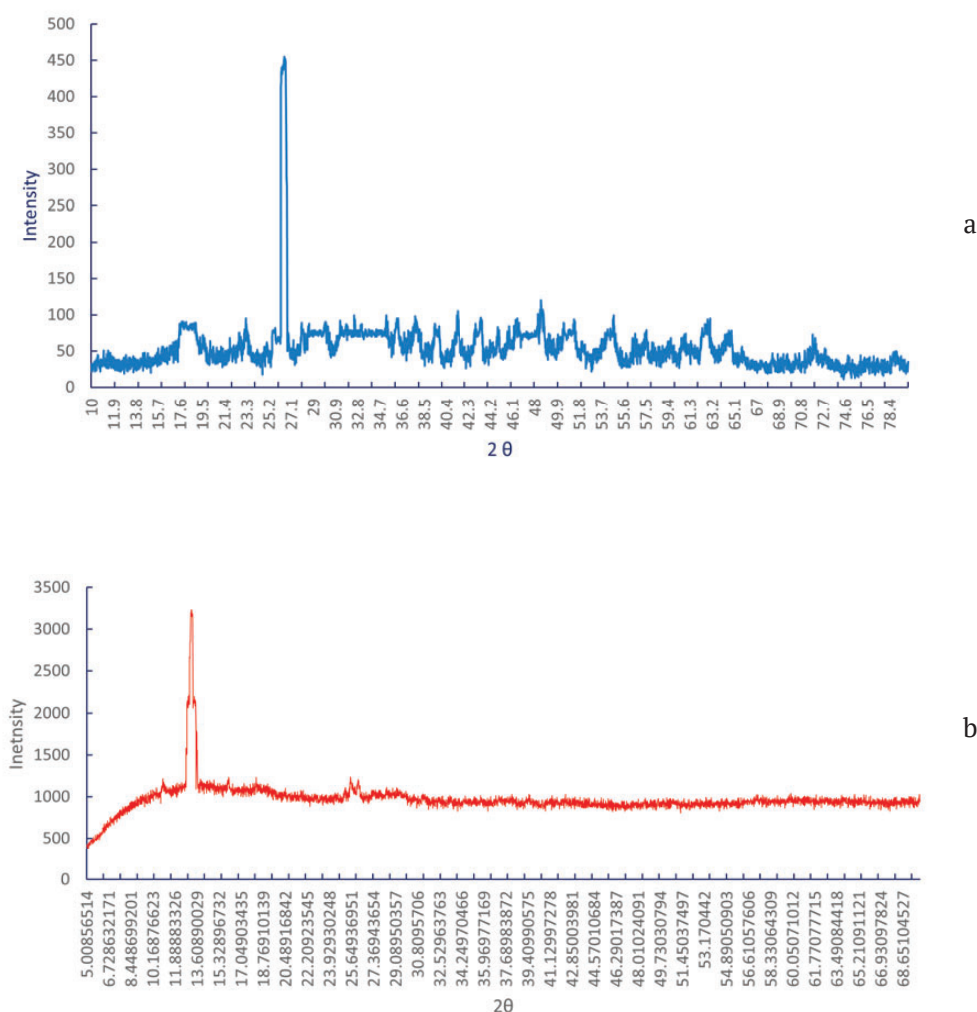


Fig. 7. Diffractogram of the (a) Graphitic carbon (b) graphene oxide synthesised using Modified Hummers method

The degree of oxidation can be a determining factor for the peak obtained, different reagents offer different extent of oxidation. As per the study of literature, synthesis conditions provide a set of results [31, 32]. Some studied also show variable results due the difference in nature of oxidising reagent used and peaks are in a scale of 10° to 12° for 2θ values [33, 34].

5. Conclusion

In the present experiment, Graphene oxide was successfully synthesised from the waste plastic that is Polyethylene using the Modified Hummers method. The graphitic carbon obtained from the pyrolysis act as the precursor of the oxidation method. Modified Hummers method applied is less tedious and time consuming along with satisfactory product formation. The characterisation including FTIR, SEM and XRD confirm the synthesised product is graphene oxide. The graphene oxide with particles of nano scale has various application in the fields of medicine and electronics. The research promotes the conversion waste to functional materials. Overall procedures are environment friendly and helps in the field of sustainable development.

Contributions of the authors

Shireen Shukla – Investigation, Methodology development, writing, Final conclusions; Meet Kamal – Supervision, Research concept, review and editing.

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. Bhattacharya R. R., Chandrasekhar K., Roy P., Khan A. *Challenges and opportunities: plastic waste management in India*. Available at: <http://hdl.handle.net/2451/42242>
2. Sandipan D. S. The concept of control and manage plastic pollution of India/world. *The International Journal of Engineering and Science*. 2016;5(6): 1–7. Available at: <https://theijes.com/papers/v5-i6/version-2/A0506020107.pdf>
3. Sruthy S., Ramasamy E. V. Microplastic pollution in Vembanad Lake, Kerala, India: the first report of microplastics in lake and estuarine sediments in India. *Environmental pollution*. 2017;222: 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.038>
4. Sunitha T. G., Monisha V., Sivanesan S., ... Darchen A. Micro-plastic pollution along the Bay of Bengal coastal stretch of Tamil Nadu, South India. *Science of the Total Environment*. 2021;756: 144073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144073>
5. Verma R., Vinoda K. S., Papireddy M., Gowda A. N. Toxic pollutants from plastic waste-a review. *Procedia Environmental Sciences*. 2016;35: 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>
6. Schmaltz E., Melvin E. C., Diana Z., ... Dunphy-Daly M. M. Plastic pollution solutions: emerging technologies to prevent and collect marine plastic pollution. *Environment International*. 2020;144: 106067. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106067>
8. Syamsiro M., Saptoadi H., Norsujianto T., ... Yoshikawa K. Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*. 2014;47: 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>
9. Faussone G. C. Transportation fuel from plastic: Two cases of study. *Waste Management*. 2018;73: 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.027>
10. Kumari M., Chaudhary G. R., Chaudhary S., Umar A. Transformation of solid plastic waste to activated carbon fibres for wastewater treatment. *Chemosphere*. 2022;294: 133692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133692>
11. da Silva E. P., Fragal V. H., Fragal E. H., ... Muniz E. C. Sustainable energy and waste management: how to transform plastic waste into carbon nanostructures for electrochemical supercapacitors. *Waste Management*. 2023;171: 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.08.028>
12. Shukla S., Kamal M. Plastic waste to functional carbon nanomaterials/graphene: a review. *Essential Chem*. 2024; 1(1): 1–2. <https://doi.org/10.1080/28378083.2024.2407322>
13. Berktaş I., Hezarkhani M., Haghighi Poudeh L., Saner Okan B. Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review. *Graphene Technology*. 2020;5: 59–73. <https://doi.org/10.1007/s41127-020-00033-1>
14. Cooper D. R., D'Anjou B., Ghattamaneni N., ... Yu V. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*. 2012: 1–56. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>
15. Pei S., Cheng H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012;50(9): 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
16. Tiwari S. K., Mishra R. K., Ha S. K., Huczko A. Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization. *ChemNanoMat*. 2018;4(7): 598–620. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800089>
17. Jiříčková A., Jankovský O., Sofer Z., Sedmidubský D. Synthesis and applications of graphene oxide. *Materials*. 2022;15(3): 920. <https://doi.org/10.3390/ma15030920>
18. Shahriary L., Athawale A. A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*. 2014;2(01): 58–63.

19. Alam S. N., Sharma N., Kumar L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*. 2017;6(01): 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
20. Santamaría-Juárez G., Gómez-Barojas E., Quiroga-González E., Sánchez-Mora E., Quintana-Ruiz M., Santamaría-Juárez J. D. Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield. *Materials Research Express*. 2020;6(12): 125631. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4cbf>
21. Yoo M. J., Park H. B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. *Carbon*. 2019;141: 515–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.009>
22. Sujiono E. H., Zabrian D., Dahlan M. Y., Amin B. D., Agus J. Graphene oxide based coconut shell waste: synthesis by modified Hummers method and characterization. *Heliyon*. 2020;6(8): e04568. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04568>
23. Méndez-Lozano N., Pérez-Reynoso F., González-Gutiérrez C. Eco-friendly approach for graphene oxide synthesis by Modified Hummers method. *Materials*. 2022;15(20): 7228. <https://doi.org/10.3390/ma15207228>
24. Cao N., Zhang Y. Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*. 2015;2015(1): 168125. <https://doi.org/10.1155/2015/168125>
25. Guerrero-Contreras J., Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;153: 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>
26. Alkhouzaam A., Qiblawey H., Khraisheh M., Atieh M., Al-Ghouti M. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. *Ceramics International*. 2020;46(15): 23997–4007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>
27. Gul W., Akbar Shah R. S., Khan A., ... Khan R. Synthesis of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) and their application as nano-fillers to improve the physical and mechanical properties of medium density fibreboard. *Frontiers in Materials*. 2023;10. <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1206918>
28. Chen X., Qu Z., Liu Z., Ren G. Mechanism of oxidization of graphite to graphene oxide by the Hummers Method. *ACS Omega*. 2022;7(27): 23503–23510. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01963>
29. Shamaila S., Sajjad A. K. L., Iqbal A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*. 2016; 294: 458–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.109>
30. Szabo T., Maroni P., Szilagyi I. Size-dependent aggregation of graphene oxide. *Carbon*. 2020;160: 145–55. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.022>
31. Hou Y., Lv S., Liu L., Liu X. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International*. 2020;46(2): 2392–2402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>
32. Marciano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., ... Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010;4(8): 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
33. Surekha G., Krishnaiah K. V., Ravi N., Suvama R. P. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1495(1): 012012. [10.1088/1742-6596/1495/1/012012](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012)
34. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashim U., Tan S. J., Liu W. W., Voon C. H. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia Engineering*. 2017;184: 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

Information about the authors

Shireen Shukla, Research scholar, Department of Chemistry, Christ Church College (Kanpur, Uttar Pradesh, India).

<https://orcid.org/0009-0007-8470-4177>
Shireenshukla97@gmail.com

Meet Kamal, Professor (Chemistry), Department of Chemistry, Christ Church College (Kanpur, Uttar Pradesh, India).

<https://orcid.org/0000-0002-7355-1087>
Meetkamal46@gmail.com

Received January 15, 2025; approved after reviewing March 24, 2025; accepted for publication April 15, 2025; published online September 25, 2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 548.1

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

Кристаллографическая классификация специальных межкуристаллитных границ

Б. М. Даринский, Н. Д. Ефанова, А. С. Прижимов✉, А. А. Суркова

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

Аннотация

Объект исследования: Специальные межкуристаллитные границы в центросимметричных кристаллах.

Цель работы: Классификация специальных межкуристаллитных границ в центросимметричных кристаллах всех сингоний на основе симметричных свойств плоских решеток, являющихся кристаллографическими плоскостями этих кристаллов.

Выводы: Показано, что совокупность геометрических параметров, идентифицирующих специальные границы, состоит из элементов симметрии плоскости, образованной совпадающими атомами, сохраняющими атомную структуру этой плоскости. Найдены возможные разориентации контактирующих кристаллов в зависимости от симметрии кристаллографической плоскости для разных кристаллографических сингоний.

Ключевые слова: решетка совпадающих узлов, межфазные границы, кристалл, специальные межкуристаллитные границы

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-12-20010.

Для цитирования: Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С., Суркова А. А. Кристаллографическая классификация специальных межкуристаллитных границ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 363–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

For citation: Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S., Surkova A. A. Crystallographic classification of special inter-crystalline boundaries. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 363–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

✉ Прижимов Андрей Сергеевич, e-mail: rnileme@mail.ru

© Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С., Суркова А. А., 2025



1. Введение

Специальными междоменными границами называются такие плоские границы, которые имеют двухпериодическую атомную структуру. В отличие от междоменных границ общего типа, не имеющих периодическое атомное строение, их энергия относительно мала, что приводит к их термодинамической устойчивости по отношению к различным перестройкам [1–4]. Поэтому, несмотря на дискретность множества геометрических параметров этих границ, они могут занимать большую долю в поликристаллических образцах [3]. Важным свойством границ этого класса является относительно простое атомное строение, что упрощает построение теоретических моделей для интерпретации различных свойств и явлений в поликристаллических образцах, связанных с наличием междоменных границ в кристаллах [5–11]. Продвижение в области экспериментальных исследований междоменных границ в значительной мере связано с развитием методов целенаправленного приготовления зернограницных структур образцов (Grain Boundary Engineering, [12–18]). Исследования междоменных границ в металлах проводились, в основном, с целью изучения их влияния на механические характеристики материалов [19]. Аналогичные исследования в ионных кристаллах, содержащих два или более химических элементов, проводятся с целью понимания влияния их строения на доменную структуру, электронную и ионную электрическую проводимость [19], характеристики барьера Шоттки [20], солнечных батарей [21]. Исследование границ и их совокупности в поликристаллических образцах в этих аспектах является актуальным в настоящее время.

Методы расчета возможных геометрических параметров и атомных структур специальных междоменных границ сначала были основаны на представлениях решеток совпадающих узлов [22] и предназначались для границ различных кристаллографических сингоний: кубической [23], тетрагональной [24], ромбоэдрической [25] и гексагональной [26]. В работах [27, 28] был разработан метод классификации междоменных границ, основанный на рассмотрении координатных многогранников, и применен для однокомпонентных и ионных кристаллов кубической структуры.

В настоящей работе предложен единый метод, позволяющий указать возможные специальные границы для кристаллов любой синго-

нии. В основу этого метода положена кристаллографическая классификация плоских периодических структур.

2. Результаты и обсуждение

Поскольку атомная структура плоской специальной границы имеет периодическую структуру, ее примитивная ячейка имеет пять возможных форм: параллелограмм общего вида, имеющий стороны разной длины и не прямой угол между ними, прямоугольник, ромб, ромб с углом 60° и квадрат. Далее в качестве операций симметрии ячейки границы будут рассмотрены различные вращения, обобщение на случай отражений от возможных плоскостей симметрии не представляет сложности.

Кристаллографические плоскости, имеющие ячейки в виде параллелограмма, можно найти в кристаллах любой кристаллографической сингонии. Их семейство образует бесконечное дискретное множество на сфере направлений. Назовем эти плоскости плоскостями общего типа. В кристаллах триклинной сингонии присутствуют только такие плоскости. Единственным нетривиальным вращением для такой границы будет поворот на 180° вокруг нормали. Поскольку этот поворот не является симметрией для всего кристалла, совершая поворот половины кристалла и приводя полученные половинки в контакт, получим 180° -ную границу кручения. Поэтому все границы общего типа во всех кристаллографических сингониях будут 180° -ными границами кручения. Отметим, что, если учесть наличие других элементов симметрии кристаллографической плоскости, а именно, отражение от плоскости, совпадающей с этой плоскостью, и центр инверсии, расположенный в точке пересечения диагоналей параллелограмма, то в общем случае получаются другие атомные конфигурации атомов междоменной границы. В первом случае получается граница зеркального отражения, во втором случае – инверсная граница. При этом, если кристалл в целом является центросимметричным, то преобразование инверсии не порождает междоменную границу. Примером инверсной границы может служить любая плоскость в поляризованном сегнетоэлектрике, являющаяся 180° -ной междоменной границей.

Кристаллографические границы, имеющие прямоугольные ячейки, присутствуют во всех остальных сингониях. В моноклинной сингонии они образуют дискретное одномерное множество поворотов вокруг оси z . Группа сим-

метрии прямоугольника, порождаемая вращениями на 180° вокруг нормали и ребер ячейки кристаллографической плоскости, состоит из трех нетривиальных операций, которые не являются элементами симметрии кристалла. Поэтому они приводят к трем различным атомным конфигурациям междокристаллитной границы. В ромбической сингонии имеются три одномерных семейства границ с прямоугольными ячейками, в ромбоэдрической имеются аналогичные плоскости, проходящие через ось третьего порядка и залегающие перпендикулярно этой оси.

Кристаллографические плоскости, имеющие ромбические ячейки, присутствуют в кристаллах ромбоэдрической сингонии, в частности, в базисных плоскостях ячейки кристалла и подрешетках, перпендикулярных оси третьего порядка. Группа симметрии включает 180° -ные повороты вокруг нормали к плоскости ромба и вокруг его диагоналей. Поэтому в кристаллах, принадлежащих орторомбической сингонии, возможны три атомные конфигурации на междокристаллитных границах, имеющих ромбическую структуру решетки совпадающих атомов.

В кристаллах тетрагональной сингонии кристаллографические плоскости, имеющие прямоугольные ячейки, определяются нормальными, лежащими в двух плоскостях, проходящих через стороны квадрата основания и ось четвертого порядка z . Нормали к плоскостям с ромбическими ячейками располагаются в вертикальных плоскостях, проходящих через диагонали квадрата. Кроме того, в кристаллах этой сингонии могут реализоваться междокристаллитные границы, полученные поворотами на углы, отличные от 180° вокруг оси четвертого порядка. Совокупность этих углов поворота получается из рассмотрения квадратных подрешеток в плоскости (xy). При условии, что длина ребра квадрата принята за единицу, и начало координат расположено в одном из узлов решетки, стороны квадратных подрешеток имеют координаты $(m, n, 0)$, где m, n - положительные и отрицательные взаимно простые целые числа. В частных случаях при $m = 0, n = 1$ и $m = 1, n = 1$ получаются квадраты. В типичном случае они порождают координационный восьмиугольник, который можно представить, как сумму квадратов, развернутых по отношению друг к другу на угол φ , определяемый соотношением:

$$\operatorname{tg}(\varphi/2) = m/n, \quad (1)$$

или дополнительный угол. Поворот верхней части кристалла на этот угол и последующее приведение в контакт порождает в плоскости $z = 0$ специальную границу кручения. В объеме бикристалла возникает трехмерная решетка совпадающих узлов. Любая кристаллографическая плоскость в этой решетке может служить основой для построения междокристаллитной границы. При этом сохраняются варианты размножения атомных структур междокристаллитной границы в зависимости от формы ячейки, рассмотренные выше.

В некоторых частных случаях координационный многоугольник может иметь число вершин, превосходящее восемь. Для этого должно выполняться условие равенства удаленности атомов, положения которых задаются разными наборами $(m_1, n_1, 0)$, $(m_2, n_2, 0)$. В качестве примера приведем координационный двенадцатиугольник, определяемый вершинами типа $(3, 4, 0)$ и $(5, 0, 0)$. Две квадратные подрешетки, определяемые указанными векторами, совмещаются друг с другом поворотом, определяемым формулой:

$$\cos \varphi = 3/5, \quad (2)$$

или дополнительным углом.

Для кристаллов гексагональной сингонии в целом выполняются те же закономерности, что и для тетрагональной, с тем лишь отличием, что вместо квадратной ячейки в базисной плоскости нужно рассматривать шестиугольную.

В кристаллах кубической сингонии выполняется особенность, отличающая эту сингонию от остальных, а именно, что любая кристаллографическая плоскость порождает пространственную решетку совпадающих атомов, имеющую в общем случае моноклинную структуру. Этот вывод следует из очевидной закономерности, что координаты векторного произведения двух векторов с целочисленными координатами также являются целочисленными. В частных случаях решетки совпадающих атомов может иметь тетрагональную и кубическую симметрию.

Все закономерности для характеристик возможных междокристаллитных границ, возникающие вследствие наличия осей симметрии высокого порядка, реализуются в кристаллах кубической сингонии. Кроме того, в этих кристаллах существуют нетривиальные плоскости, имеющие квадратные и гексагональные подрешетки. В качестве примера рассмотрим кристаллографическую плоскость с базисными векторами ячейки $(-1, 2, 2)$ и $(2, -1, 2)$. Нормаль к этой пло-

скости имеет координаты $(2, 2, -1)$, поэтому решетка совпадающих атомов является простой кубической. Повороты кристалла вокруг нормали оставляют инвариантной решетку на плоскости, но меняют положения атомов в кристалле, так как эти повороты не являются элементами симметрии кристалла. Таким образом, эти повороты порождают разные атомные конфигурации на межкуристаллитной границе. Другие атомные конфигурации получаются действием операций 180° -ного вращения вокруг ребер квадрата и одной из его диагоналей $(1, 1, 4)$. Другая диагональ $(-1, 1, 0)$ является осью второго порядка кристалла, поэтому поворот вокруг нее не приведет к новой атомной конфигурации межкуристаллитной границы.

Пример гексагональной подрешетки в плоскости, не совпадающей с гранями ячейки кристалла, имеющего кубическую сингонию, дается набором базисных векторов $(4, 1, 1)$, $(1, 4, 1)$, $(3, -3, 0)$. Не сложно проверить, что эти векторы имеют одинаковые длины, лежат в одной плоскости, угол между ними равен 60° . Общая нормаль к этим векторам имеет координаты $(-1, 1, 5)$. Поскольку эта нормаль не является осью симметрии кристалла, повороты вокруг нее при сохранении любой гексагональной подрешетки приведут к новым атомным конфигурациям в области границы кручения. Оси второго порядка, оставляющие инвариантной указанную выше гексагональную структуру, определяются векторами $(4, 1, 1)$, $(1, 4, 1)$, $(7, -2, 1)$, $(5, 5, 2)$, $(-2, 7, 1)$, $(1, -1, 0)$. Повороты вокруг первых пяти осей, не являющихся элементами симметрии кристалла, также приведут к другим атомным конфигурациям на межкуристаллитной границе. Последняя ось $(1, -1, 0)$ является осью второго порядка кристалла и поэтому к новой атомной конфигурации не приведет.

3. Заключение

1. На кристаллографической плоскости общего типа в кристаллах всех сингоний может быть построена межкуристаллитная граница путем 180° -ного поворота половины кристалла вокруг нормали к этой границе.

2. В кристаллах, имеющих оси второго порядка, межкуристаллитные границы, проходящие через эту ось, могут иметь три различные атомные конфигурации.

3. В кристаллах, имеющих оси симметрии высокого порядка, могут реализоваться межкуристаллитные границы с различными углами ра-

зориентировки и атомными конфигурациями. В области контактирующих кристаллов возникает решетка совпадающих узлов.

4. В кристаллах кубической сингонии имеются кристаллографические плоскости, не совпадающие с базисными плоскостями, которые содержат плоские подрешетки, имеющие оси симметрии высокого порядка. Такие плоскости позволяют несколько разориентаций контактирующих кристаллов и атомных конфигураций.

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. Глейтер Г., Чалмерс Б. *Большеугольные границы зерен*. М.: Мир, 1975. 376 с.
2. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. *Границы зерен в металлах*. М.: Металлургия, 1980. 224 с.
3. Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. С. Термическая стабильность и области существования специальных границ зерен. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986;10: 5–14.
4. Wolf D. Structure and energy of grain boundaries. In: *Handbook of Materials Modeling*. Dordrecht: Springer; 2005. p. 1953–1983. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_102
5. Lindman A., Helgee E. E., Nyman B. J., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation in grain boundaries of BaZrO_3 using interatomic potentials. *Solid State Ionics*. 2013;230: 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.07.001>
6. Helgee E. E., Lindman A., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation in grain boundaries of BaZrO_3 using interatomic potentials. *Fuel Cells*. 2013;13: 19–28. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200071>
7. Polfus J. M., Toyoura K., Oba F., Tanaka I., Haugrud R. Defect chemistry of a BaZrO_3 $\Sigma 3$ (111) grain boundary by first principles calculations and space-charge theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14: 12339–12346. <https://doi.org/10.1039/c2cp41101f>
8. Fortes M. A. Coincidence site lattices in non-cubic lattices. *Physica Status Solidi (b)*. 1977;82(1): 377–382. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220820143>
9. Mishin Y., Asta M., Li J. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Materialia*. 2010;58: 1117–1151. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.049>
10. Bonnet R., Durand F. A general analytical method to find a basis for the DSC lattice. *Scripta Metallurgica*. 1975;9(9): 935–939. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90548-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90548-7)

11. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, pp. 4095–4115.
12. Kobayashia S., Hirataa M., Tsurekawab S., Watanabe T. Grain boundary engineering for control of fatigue crack propagation in austenitic stainless steel. *Procedia Engineering*. 2011;10: 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.021>
13. Randle V. 'Special' boundaries and grain boundary plane engineering. *Scripta Materialia*. 2006;54: 1011–1015. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.050>
14. Geng X., Vega-Paredes M., Wang Z., ... Gault B. Grain boundary engineering for efficient and durable electrocatalysis. *Nature Communications*. 2024;15(1): 8534. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52919-w>
15. Zelinsky J. A. *An evaluation of grain boundary engineering technology and processing scale- up*. Thesis (M. Eng.), Massachusetts Institute of Technology. 2005. pp. 74. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/1721.1/33616>
16. De Souza R. A., Munir Z. A., Kim S., Martin M. Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides. *Solid State Ionics*. 2011;196: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.07.001>
17. Nyman B. J., Helgee E. E., Wahnström G. Oxygen vacancy segregation and space-charge effects in grain boundaries of dry and hydrated BaZrO₃. *Applied Physics Letters*. 2012;100: 061903. <https://doi.org/10.1063/1.3681169>
18. Aus M. J., Szpunar B., Erb U. Electrical, magnetic and mechanical properties of nanocrystalline nickel. *MRS Proceedings*. 1993;318: 39–44. <https://doi.org/10.1557/PROC-318-39>
19. Radle V., Coleman M. A study of low-strain and medium-strain grain boundary engineering. *Acta Materialia*. 2009;57: 3410–3421. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.002>
20. Adams T. B., Sinclair D. C., West A. R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Physical Review B*. 2006;73: 094124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094124>
21. Cao G., Shen J., Ng D., ... Yan C. 2D materials for conducting holes from grain boundaries in perovskite solar cells. *Light: Science and Applications*. 2021;10:1. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00515-8>
22. Bollmann W. *Crystal defects and crystalline interfaces*. Berlin: Springer; 1970. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-49173-3>
23. Grimmer H. A method of determining the coincidence site lattices for cubic crystals. *Acta Crystallographica Section A*. 1974;30(5): 680–680. <https://doi.org/10.1107/S056773947400163X>
24. Singh A., Chandrasekhar N., King A. H. Coincidence orientations of crystals in tetragonal systems with applications to YBa₂Cu₃O₇. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1990;46: 117–125. <https://doi.org/10.1107/S0108768189011006>
25. Grimmer H. Coincidence orientations of grains in rhombohedral materials. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 1989;45: 505–523. <https://doi.org/10.1107/S0108767389002291>
26. Grimmer H., Warrington D. H. Fundamentals for the description of hexagonal lattices in general and in coincidence orientation. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 1987;43: 232–243. <https://doi.org/10.1107/s0108767387099513>
27. Даринский Б. М., Ефанова Н. Д., Прижимов А. С. Строение специальных межкристаллитных границ в двухкомпонентных кристаллах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 490–496. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2361>
28. Darinskiy B. M., Efanova N. D., Saiko D. S. Special grain boundaries in perovskite crystals. *Ferroelectrics*. 2020;567: 13–19. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791582>

Сведения об авторах

Даринский Борис Михайлович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0780-9040>
darinskii@mail.ru

Ефанова Наталья Дмитриевна, аспирант физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

efanowanatalia@gmail.com

Прижимов Андрей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>
rnileme@mail.ru

Суркова Анастасия Александровна, студент химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

anastasiasurok@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2024; одобрена после рецензирования 29.01.2025; принята к публикации 14.02.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК -1.4.6. Электрохимия.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата

Е. А. Ильина, О. А. Козадеров✉, Н. В. Соцкая, Д. Ю. Вандышев, В. А. Поликарчук, Х. С. Шихалиев

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

Аннотация

Цель статьи: В данной работе устанавливаются кинетические закономерности и оцениваются основные параметры гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при электрокристаллизации меди в ходе катодного осаждения из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата различной молярной массы. Исследуемый полимер представляет собой кватернизированное производное поливинилпиридина и является перспективной органической добавкой для использования в технологии электрохимического беспустотного заполнения сквозных отверстий (through silicon vias) кремниевых пластин, используемой в микроэлектронике при производстве микросхем.

Экспериментальная часть: С применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что применение добавки *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов и размытию межзеренных границ, однако может способствовать локализованному образованию глобулярных образований (если молекулярная масса полимера относительно невелика) или формированию слоистой структуры (в случае высокомолекулярных производных). Введение кватернизированного полимера в раствор меднения существенно ингибирует процесс электроосаждения, который включает стадии необратимого переноса заряда и диффузионно-контролируемой электрокристаллизации.

Выводы: Найдено, что процесс активации центров гетерогенного зародышеобразования в присутствии полимерной добавки является мгновенным независимо от молярной массы. При этом при ее увеличении существенно снижается плотность активных центров нуклеации.

Ключевые слова: медь, электроосаждение, нуклеация, кинетика, поливинилпиридин, кватернизированные производные

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Благодарности: Исследования методом сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Вандышев Д. Ю., Поликарчук В. А., Шихалиев Х. С. Кинетика электрокристаллизации меди из кислого сульфатного раствора в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

For citation: Ilina E. A., Kozaderov O. A., Sotskaya N. V., Vandyshev D. Yu., Polikarchuk V. A., Shikhaliev Kh. S. Kinetics of copper electrocrystallization from an acid sulfate solution in the presence of *N*-methyl polyvinylpyridine-methyl sulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Вандышев Д. Ю., Поликарчук В. А., Шихалиев Х. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электрохимическое осаждение металлов широко используется для получения функциональных покрытий. Особое предпочтение отдается меди, которая обладает высокой электрической проводимостью, паяемостью и пластичностью. В микроэлектронике к качеству катодного медного покрытия предъявляются высокие требования при реализации технологии TSV (through silicon vias), основанной на электрохимическом заполнении медью сквозных переходных отверстий в кремниевой пластине [1, 2]. Данная технология позволяет создавать вертикальные электрические соединения между различными уровнями полупроводниковых приборов в компактном корпусе [3, 4]. Учитывая, что медные гальванические TSV-покрытия характеризуются сложной геометрической конфигурацией, высокие требования к морфологическим свойствам их поверхности обуславливают тщательный подбор состава электролита меднения. Наибольшее распространение при катодном осаждении меди получили кислые сульфатные электролиты, содержащие два основных компонента – сульфат меди и серную кислоту, поскольку являются стабильными и простыми в приготовлении. Однако такие электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, что негативно сказывается на качестве покрытия, особенно если требуется заполнение отверстий неординарного геометрического профиля и/или характеризующихся высоким аспектным соотношением. Для обеспечения высокого качества медного покрытия, приемлемого для TSV-технологии, в состав кислого сульфатного электролита меднения вводят несколько дополнительных компонентов: подавитель, ускоритель и выравниватель, которые выполняют специфические функции в процессе осаждения [5–7]. Адсорбируясь на поверхности катода, они определенным образом влияют на кинетику и механизм процесса электроосаждения, обеспечивая синергетическое влияние на структуру, морфологию и иные свойства образующихся осадков. Подавитель (например, полиэтиленгликоль в присутствии хлорид-ионов [8, 9]), формирует блокирующий слой на медной поверхности, тем самым существенно снижая скорость осаждения меди на планарных участках электрода. В свою очередь, ускоритель (чаще всего органический дисульфид [10, 11]) адсорбируется преимущественно в отверстиях кремниевой пластины и обеспечивает их суперконформное заполнение, снижая поляризацию катодного процесса. Особую роль в

TSV-технологии играют выравниватели, которые локально влияют на скорость электроосаждения меди в зависимости от кривизны поверхности, замедляя процесс на выступах и ускоряя во впадинах. В результате шероховатость поверхности медного осадка должна уменьшаться, однако необходимо отметить, что выравнивающий эффект наблюдается лишь в присутствии двух других добавок – подавителя и ускорителя, поскольку является результатом конкурирующей адсорбции добавок [12, 13]. Именно в сочетании выравнивателя с ускорителем и подавителем создаются более благоприятные условия для осаждения меди в нижней части TSV-отверстий по сравнению с их верхней частью и боковыми стенками, что способствует суперконформному заполнению медью без образования пустот.

Выравнивателями являются, как правило, гетероциклические азотсодержащие соединения и полимеры [14–18]. Электронодонорные свойства атомов азота способствуют их сильному взаимодействию с атомами меди. Молекулярные цепи выравнивающих добавок содержат третичные и четвертичные амины, несущие положительный заряд, который дополнительно усиливает их адсорбцию на отрицательно заряженной поверхности катода. Молекула выравнивателя должна быть достаточно крупной, чтобы не конкурировать с ускорителем за адсорбционные места внутри заполняемого медью отверстия и не нарушать тем самым его суперконформное заполнение, и одновременно не слишком большой, чтобы не препятствовать работе подавителя на планарных участках кремниевой пластины. В связи с этим наиболее перспективными представляются полимерные выравниватели с варьируемой молярной массой. Показано, что соединения с молярной массой 3500 г/моль слишком малы для выполнения вышеуказанного требования, а необходимый эффект проявляется лишь при превышении 60000 г/моль [19]. Кроме того, предпочтителен выравниватель с еще большей молярной массой, поскольку он не оказывает негативного воздействия на процесс внутри отверстия даже при высокой концентрации.

Поливинилпирролидон различной молекулярной массы использован в качестве потенциального выравнивателя в [20, 21], однако после его добавления отмечены лишь незначительные улучшения. Более сильный эффект может быть достигнут не только увеличением молярной массы, но и модификацией молекулы полимера, в том числе путем кватернизации. Действительно,

именно четвертичные аммониевые соединения с катионными функциональными группами считаются наиболее перспективными выравнивателями благодаря их низкой стоимости, доступности и экологичности по сравнению с другими органическими добавками [12]. Кватернизированные производные, как правило, сильнее адсорбируются на выступах поверхности электрода и локально снижают скорость осаждения меди [13]. Данный эффект подтвержден на примере целого ряда катионных азотсодержащих полимеров. Так, электрохимические и спектроскопические исследования додецилтриметиламмония бромида, бензилдиметилгексадециламмония хлорида и тонзония бромида показали, что нанесение медных гальванических покрытий в их присутствии характеризуется снижением скорости осаждения Cu [22]. В работе [12] показано существенное замедление катодного выделения меди в присутствии хлорида бензетония. Четвертичные аммониевые соли 3,3'-бикарбазола также проявили себя как перспективные выравниватели при электроосаждении меди в сквозных отверстиях [23]: выравнивающий эффект наблюдался при совместном присутствии с ингибитором и ускорителем, а кинетический анализ позволил установить мгновенный режим зародышеобразования. Показано [24], что четвертичная аммонийная соль на основе антрахинона обладает превосходным ингибирующим действием на осаждение меди и высокой адсорбционной способностью. С помощью циклической вольтамперометрии в работе [25] установлено, что при добавлении катиона додецилтриметиламмония в электролит меднения наблюдалось ингибирование электрохимического восстановления меди за счет адсорбции, причем независимо от используемого материала электрода. Выраженный ингибирующий эффект проявляют и кватернизированные производные порфирина [26].

До сих пор механизм действия четвертичных аммониевых соединений как компонентов электролитов меднения полностью не установлен, и исследование взаимосвязи между их структурой, электрохимическими параметрами процесса в их присутствии и эффективностью заполнения нуждается в дальнейшем изучении, поскольку имеет большое значение для целенаправленного выбора высокоэффективных выравнивающих добавок.

В настоящей работе в качестве потенциального выравнивателя исследуется *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат (МПВП-МС), кото-

рый удовлетворяет всем характеристикам выравнивающей органической добавки: это катионный гетероциклический полимер с кватернизированным азотом и достаточно высокой (варьируемой) молярной массой.

Для установления роли МПВП-МС различной молярной массы на кинетику осаждения меди необходимо исследовать влияние добавки на закономерности и параметры процесса на этапе электрокристаллизации гальванического осадка, то есть на стадиях нуклеации и роста новой фазы меди. При этом необходимо учитывать, что процесс часто осложняется адсорбцией компонентов раствора на поверхности электрода и протеканием побочной реакции выделения водорода [27], что требует предварительного выделения парциальной скорости стадии электрокристаллизации. Выявить общий характер действия МПВП-МС на кинетику катодного осаждения меди позволяют такие нестационарные электрохимические методы, как хронопотенциометрия и вольтамперометрия. Особую роль играет хроноамперометрия, так как позволяет установить влияние добавки на количественные характеристики стадии электрокристаллизации, ответственной за формирование гальванического осадка и определяющей его структуру и свойства. Особенностью используемого нами подхода к выявлению роли МПВП-МС в кинетике электрокристаллизации меди является то, что в данной работе изучается дифференцированное действие одной добавки, что позволит выявить особенности поведения именно МПВП-МС, в отличие от большинства аналогичных работ, в которых рассматривается только совместное (синергетическое) действие сразу нескольких добавок (ускорителя, подавителя, выравнивателя).

Цель работы – установление кинетических закономерностей электрокристаллизации меди в кислом сульфатном растворе в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата.

Задачи работы:

1. Определить влияние *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата на морфологию электроосажденных медных покрытий.

2. Выявить роль *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата в нестационарном электрохимическом осаждении меди из сульфатного раствора.

3. Установить параметры нуклеации при электроосаждении меди в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата различной молярной массы.

2. Экспериментальная часть

Электроосаждение медных покрытий проводили из водных растворов следующего состава: (1) – 156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 1.3); (2) – 12.5 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.8 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 2.1) при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами, без перемешивания, в условиях естественной аэрации. Раствор (1) использовали для гальваностатического осаждения и анализа морфологии получаемых покрытий, раствор (2) – для нестационарных электрохимических измерений и изучения кинетики электрокристаллизации меди.

В качестве рабочего электрода в нестационарных исследованиях использовали медный электрод, армированный в полимеризованную эпоксидную смолу. Для определения морфологии покрытия и токовой эффективности (выхода по току) осаждение проводили на медную пластину. Перед электрохимическими исследованиями рабочий электрод зачищали на наждачной бумаге с зернистостью P2500, полировали на вакуумной резине с порошком Al_2O_3 с зернистостью F800, промывали дистиллированной водой, очищали с применением ультразвуковой ванны, обезжиривали поверхность изопропиловым спиртом, снова промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой. Подготовка поверхности медной пластины к электрохимическому осаждению включала обезжиривание изопропиловым спиртом, промывку дистиллированной водой, травление в HNO_3 в течение 7 с, многократную промывку дистиллированной водой и сушку фильтровальной бумагой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), соединенный с рабочим раствором электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата калия.

Кинетику катодного осаждения медных покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо-, хронопотенцио- и хроноамперометрии. Измерения проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата Р-40Х. Значения потенциалов в работе даны относительно хлоридсеребряного электрода, потенциал которого равен 205 мВ по шкале стандартного водородного электрода. Плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической)

площади электрода, которая составляет 0.045 см^2 . Хронопотенциограммы осаждения меди регистрировали при плотности тока $i = -1.5\text{ А/дм}^2$ в течение 1000 с. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000\text{ мВ}$ с заданной скоростью сканирования $v = dE/dt$. Кинетику электрокристаллизации изучали методом хроноамперометрии, регистрируя токовые I - t транзисты при разных потенциалах осаждения E_{dep} в области вольтамперометрического максимума (-400 мВ , -500 мВ). Выход по току определяли гравиметрическим методом. Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии на установке JSM-6380LV JEOL.

В качестве органической добавки использовали *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат (рис. 1) с различной молярной массой (800, 35000, 300000, 600000 г/моль) в концентрации 0.025 г/л, синтез которого осуществляли следующим образом [28].

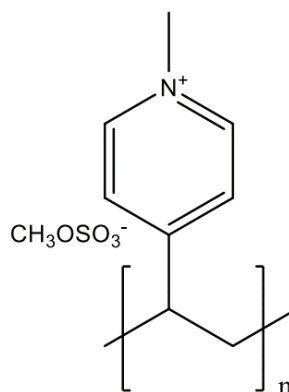


Рис. 1. Молекулярная структура *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата

Мономер 4-винилпиридин (4-ВП) очищали методом высоковакуумной перегонки при температуре 68°C при 18 мм рт.ст. Поли-4-винилпиридин (П-4-ВП) получали радикальной полимеризацией лаковым способом в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН), предварительно очищенного перекристаллизацией из этилового спирта, в атмосфере инертного газа (азота) при постоянном перемешивании в различных условиях, отраженных в табл. 1.

Учитывая способность 4-ВП к окислению в присутствии света при попадании даже незначительных количеств кислорода в реакционную систему (образование окисей пиридина, расщепление цикла с образованием окрашенных в красный цвет продуктов), полимеризацию про-

Таблица 1. Условия синтеза поли-4-винилпиридина различной молярной массы

М, г/моль	4-ВП, г	АИБН, г	ИПС, г	t , °C	τ , ч	Выход, %
800	5	0.015	25	80	4	64
35000	5	0.01	25	70	5	57
300000	10	0.01	20	60	7	50
600000	10	0.01	20	50	9	50

водили в затемненной камере. Полученные полимеры переосаждали из изопропилового спирта (ИПС) в петролейный эфир, отфильтровывали и промывали гексаном для удаления остаточного мономера. Сушили при 55 °C (под вакуумом) до постоянной массы. Вычисление средней молярной массы (ММ) образующихся полимеров осуществляли вискозиметрическим методом. В конической колбе растворяли ~ 0.9 г полученного полимера в 10 мл метанола. В вискозиметр, установленный в стеклянном термостате с дистиллированной водой, заливали около 5 мл метанола, термостатировали в течение 10–15 мин при 25 °C и измеряли время истечения τ_0 . Помещали в вискозиметр полученный раствор полимера, термостатировали в течение 5 мин и измеряли время истечения не менее трех раз. Концентрацию раствора полимера меняли непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 2, 3 и 5 мл метанола. После каждого разбавления раствор перемешивали продувкой через трубку вискозиметра, термостатировали и затем измеряли соответствующее время истечения. Дальнейшие расчеты проводили с исполь-

зованием уравнения Куна–Марка–Хувинка [29].

Для получения кватернизированных производных П-4-ВП смесь 2.1 г полученного полимера, 50 мл абсолютизированного метанола и 5 ммоль диметилсульфата перемешивали в течение 8–10 ч при температуре, не превышающей 40 °C. По окончании реакции растворитель выпаривали на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса до $\frac{1}{4}$ объема. Полученный остаток охлаждали и добавляли 30 мл толуола, полученную суспензию тщательно размешивали и кипятили в течение 5–10 мин. Смесь охлаждали и через ~ 1 ч осадок отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре эфиром, измельчали и сушили при 70–80 °C. Полученные соли выдерживали при 60 °C (под вакуумом) до постоянной массы. Степень кватернизации достигала 75 % (определяли титриметрически).

3. Результаты и обсуждение

Анализ катодных хронопотенциограмм, полученных при гальваностатическом осаждении меди (рис. 2), показывает, что введение *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата в кис-

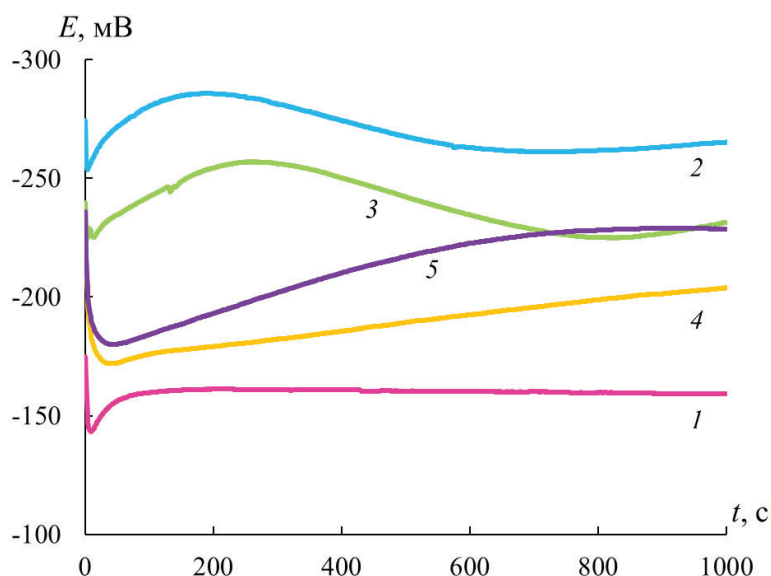


Рис. 2. Хронопотенциограммы осаждения меди из раствора (1) при $i = -1.5$ А/дм² в отсутствие добавок (1) и при введении *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата с молярной массой 800 (2), 35000 (3), 300000 (4), 600000 (5) г/моль

лый сульфатный раствор меднения приводит к заметному смещению потенциала осаждения меди в сторону более отрицательных значений по сравнению с раствором, не содержащим добавки. Это свидетельствует об увеличении электродной поляризации процесса осаждения, т. е. об ингибировании катодного выделения меди в присутствии МПВП-МС, причем независимо от его молярной массы. В целом, чем меньше молярная масса полимера, тем сильнее потенциал сдвигается в отрицательную область, и тем в большей степени выражено его ингибирующее действие.

Результаты катодной вольтамперометрии электроосаждения меди согласуются с данными хронопотенциометрии. Действительно, если в отсутствие МПВП-МС потенциодинамическая поляризация приводит к резкому росту тока уже при небольших перенапряжениях, то при введении добавки в раствор осаждения плотность тока растет намного медленнее, а максимум $i_{\max}$ на поляризационной кривой значительно снижается. Кроме того, потенциал пика $E_{\max}$ сильно сдвигается в отрицательную сторону (рис. 3).

Наблюдаемые изменения вольтамперометрического отклика свидетельствуют об ингибировании процесса осаждения в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата, но только при потенциалах, положительнее потенциала максимума. Действительно, при потенциалах $E < E_{\max}$ потенциодинамическое осаждение в присутствии МПВП-МС в этой области

потенциалов характеризуется уже более высокими значениями тока. В кислом сульфатном растворе без добавок при более отрицательных потенциалах E по сравнению с $E_{\max}$ наблюдается спад тока, обусловленный, вероятно, нарастанием диффузионных ограничений. В растворах с полимером в этой же области потенциалов на вольтамперограммах наблюдаются колебания тока и, как следствие, формируются несколько максимумов. Иными словами, при потенциалах более отрицательных, чем потенциал максимума, *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат способствует увеличению тока осаждения меди. Колебания тока, наблюдаемые при соответствующих достаточно высоких перенапряжениях, вероятно, обусловлены изменением шероховатости поверхности, например, из-за формирования покрытия, обладающего морфологически неоднородной или слоистой структурой.

Наблюдаемое на вольтамперограммах двойственное влияние МПВП-МС на скорость осаждения меди в кислом сульфатном растворе подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Поверхность медного покрытия, полученного из кислого сульфатного электролита без добавок, характеризуется крупнокристаллической структурой. Применение добавки МПВП-МС с наименьшей молярной массой 800 г/моль в целом сглаживает поверхность осадка из-за существенного уменьшения размеров кристаллитов вследствие повышения перенапряжения и размытия межзеренных границ,

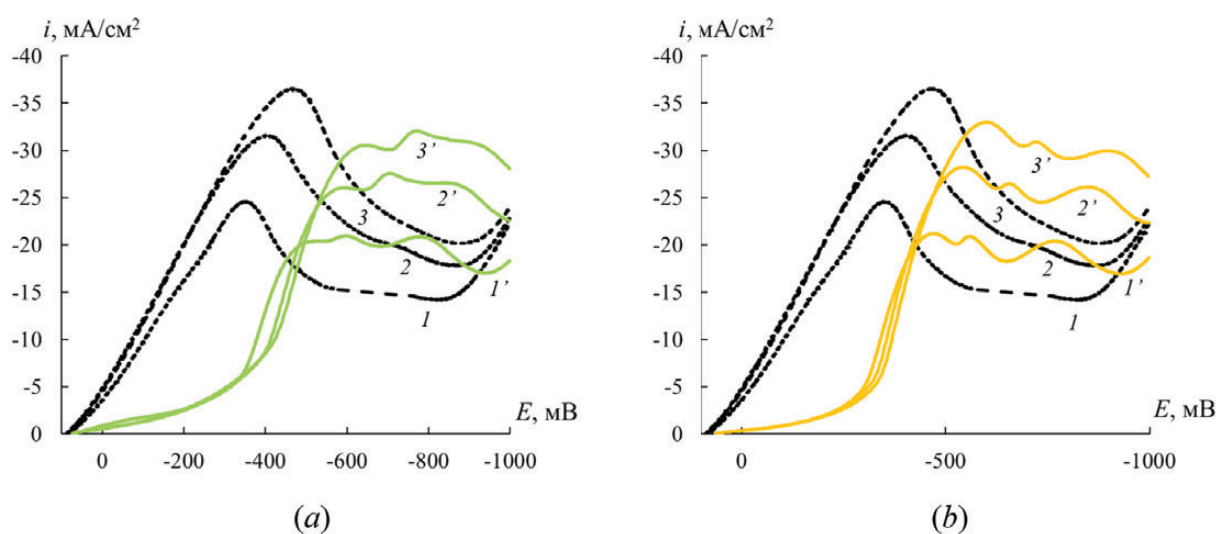


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе (2) при $v = 100$ (1, 1'), 200 (2, 2'), 300 (3, 3') мВ/с в отсутствие добавок (1, 2, 3) и при введении *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата (1', 2', 3') с молярной массой 35000 (а) и 300000 (б) г/моль

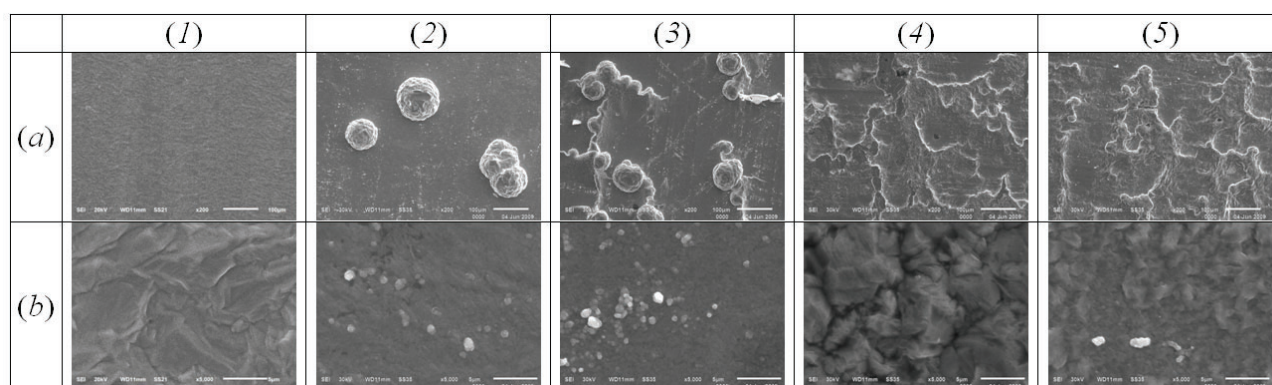


Рис. 4. СЭМ-изображения, полученные при увеличении $\times 200$ (a) и $\times 5000$ (b) поверхности медных покрытий, гальваностатически осажденных (плотность тока $i = -1.5$ А/дм², время осаждения 1000 с) из раствора (1) без добавок (1) и в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата с молекулярной массой 800 (2), 35000 (3), 300000 (4) и 600000 (5) г/моль

однако приводит к локализованному формированию достаточно крупных глобулярных образований размером до 100 мкм. При увеличении молярной массы полимера до 35000 г/моль уменьшается размер как глобулярных образований, так и кристаллитов, наблюдается частичное размытие межзеренных границ и снижение количества глобул на поверхности покрытия, структура которого становится слоистой. При последующем возрастании молярной массы добавки до 300000 и 600000 г/моль формирование глобулярных образований уже не наблюдается, а слоистый характер покрытия при этом становится наиболее выраженным, что отражается в увеличении шероховатости поверхности. Наблюдаемые морфологические изменения, скорее всего, обусловлены выраженной адсорбцией полимера на поверхности медного покрытия, что приводит к локализации осаждения металла и, как следствие, неравномерному глобулярному и/или слоистому росту его осадка. Следует отметить, что аналогичная неоднородность морфологии при дифференцированном (т. е. в отсутствие подавителя и ускорителя) введении выравнивателей в кислый сульфатный раствор меднения наблюдалась и в работе [14], что подтверждает проявление наибольшего выравнивающего эффекта только в присутствии комплекса добавок всех трех типов.

Очевидно, введение полимера в раствор меднения оказывает сильное влияние на кинетику процесса осаждения, для установления закономерностей которого проанализировали данные нестационарных электрохимических измерений.

Линейный характер зависимости плотности тока в максимуме вольтамперограммы от кор-

ня из скорости сканирования потенциала подтверждает наличие диффузионных ограничений процесса (рис. 5a). Кривые не экстраполируются в начало координат, вероятно, из-за протекания параллельного побочного процесса (скорее всего, выделения водорода). Действительно, выход по току по данным гравиметрических измерений составляет 85 ± 4 %. При этом существенный сдвиг потенциала максимума в отрицательную сторону с ростом скорости сканирования свидетельствует о необратимости стадии переноса заряда (рис. 5b).

Роль полимера в кинетике электрокристаллизации устанавливали, определяя параметры нуклеации и роста новой фазы при осаждении меди. Кинетика процесса обычно определяется в рамках мгновенной или непрерывной нуклеации [30] в рамках модели 3D-зародышеобразования, предложенной Шарифкером и Хиллсом [31]. Однако предварительное сопоставление экспериментальных хроноамперограмм с теоретическими кривыми модели Шарифкера–Хиллса показало их существенное расхождение, которое не позволяло ни установить характер нуклеации, ни тем более определить количественные характеристики процесса электрокристаллизации меди. Наиболее вероятными причинами выявленного отклонения являются значительный вклад реакции выделения водорода, а также наличие в электролите меднения веществ, способных к нестационарной адсорбции. В связи с этим для дальнейшего анализа мы использовали расширенную модель зародышеобразования и роста новой фазы [27], которая учитывает, что диффузионно-контролируемое электроосаждение металла происходит совместно с восстано-

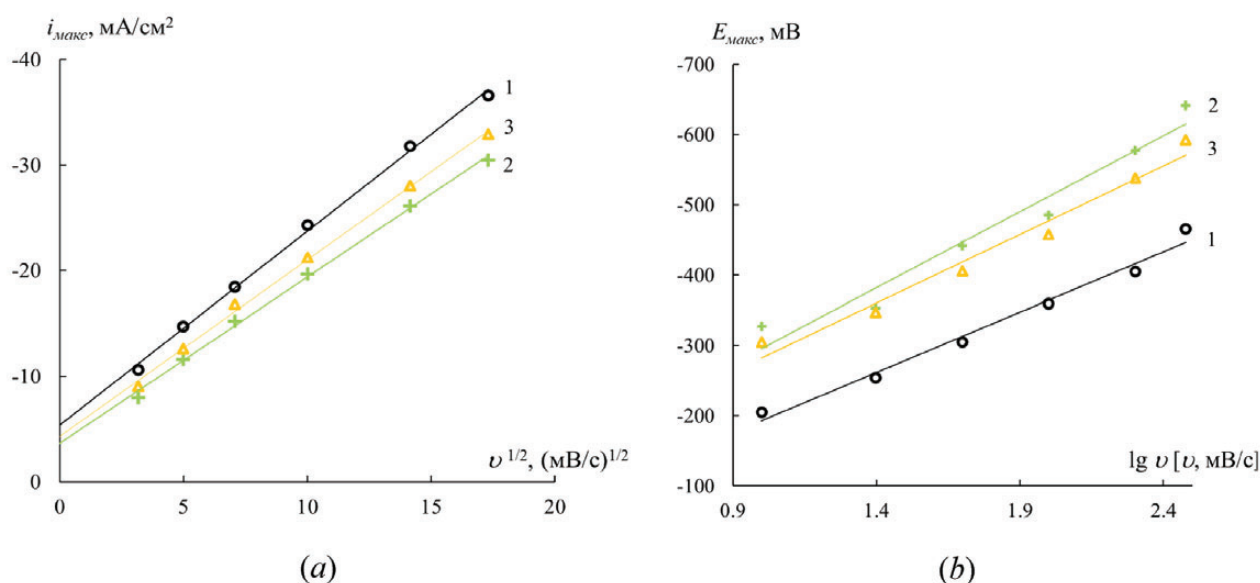


Рис. 5. (а) – Зависимость плотности тока максимума от корня из скорости сканирования потенциала, (б) – зависимость потенциала вольтамперометрического максимума от десятичного логарифма скорости сканирования потенциала, полученные в растворе (2) без добавок (1) и при введении *N*-метилпирролидин-метилсульфата с молярной массой 35000 (2) и 300000 (3) г/моль

нием водорода и адсорбцией компонентов раствора. Расширенная модель позволяет описать потенциостатический транзиент тока $i(t)$, полученный в процессе электроосаждения, как сумму трех составляющих:

$$i(t) = i_{\text{Cu}}(t) + i_{\text{H}}(t) + i_{\text{ads}}(t). \quad (1)$$

Здесь плотность тока i_{H} определяет скорость реакции восстановления протона [27] и может быть описана соотношением:

$$i_{\text{H}}(t) = P_1 S(t), \quad (2)$$

в котором коэффициент $P_1 = z_{\text{H}} F k_{\text{H}}$ включает $z_{\text{H}} F$ – заряд, отвечающий восстановлению 1 моль протонов ($z_{\text{H}} = 1$, $F = 96485$ Кл/моль), k_{H} – константа скорости реакции восстановления протона. Доля поверхности, занятая электроосажденной медью,

$$S(t) = (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2} \theta(t) \quad (3)$$

включает c_0 – исходную объемную концентрацию ионов меди (0.05 М), M – молярную массу меди (63.5 г/моль), ρ – плотность медного осадка (8.96 г/см³), а также функцию

$$\theta(t) = \{1 - \exp\{-P_2[t - (1 - \exp(P_3 t))/P_3]\}\}. \quad (4)$$

Здесь параметры $P_2 = N_0 \pi k D$ и $P_3 = A$ представляют собой соответственно плотность активных центров нуклеации на электродной поверхности (N_0), коэффициент диффузии ионов меди (D) в растворе, константа скорости активации потен-

циальных центров зародышеобразования (A) и константу $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$.

Плотность тока i_{Cu} , определяющая скорость диффузионно-контролируемого процесса восстановления меди, подчиняется соотношению [27]:

$$i_{\text{Cu}}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t), \quad (5)$$

где $P_4 = 2FD^{1/2}c_0/\pi^{1/2}$.

Наконец, третье слагаемое i_{ads} обусловлено процессом адсорбции, описанным в [27] как экспоненциальный спад тока:

$$i_{\text{ads}}(t) = K_1 \exp(-K_2 t). \quad (6)$$

Таким образом, общая плотность тока будет описываться следующим выражением:

$$i(t) = \{P_1^* + P_4 t^{-1/2}\} \times \left\{1 - \exp\left\{-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(P_3 t)}{P_3}\right]\right\}\right\} + K_1 \exp(-K_2 t), \quad (7)$$

где $P_1^* = P_1(2c_0 M / \pi \rho)^{1/2}$.

Для выявления влияния *N*-метилпирролидин-метилсульфата на стадию гетерогенного зародышеобразования при катодном осаждении меди получали кинетические параметры процесса электрокристаллизации путем нелинейного аппроксимационного сопоставления уравнения (7) и опытных хроноамперограмм, зарегистрированных при потенциалах в окрест-

ности вольтамперометрического пика. Экспериментальные хроноамперограммы имеют форму кривой с максимумом (рис. 6), что характерно для процессов нуклеации: резкое увеличение тока в начальный период процесса электроосаждения сменяется уменьшением тока и выходом на постоянное значение. Ток максимума снижается при введении добавок, но повышается с увеличением молярной массы добавки. Их сравнение с токовыми транзидентами, найденными в соответствии с расширенной моделью процесса 3D-нуклеации, показывает, что использование обобщенного уравнения (7) позволило получить полное совпадение экспериментальных и теоретических хроноамперограмм. Кроме того, удалось рассчитать парциальные i, t -кривые для трех параллельных нестационарных процессов (электрокристаллизация, выделение водорода, адсорбция). Ток нуклеации характеризуется формированием максимума в начальный период процесса, высота которого зависит от молярной массы добавки таким же образом, как и высота максимума общей плотности тока: наблюдается повышение тока с увеличением молярной массы добавки. Ток нуклеации в присутствии МПВП-МС с молекулярной массой 300000 и 600000 г/моль выше, чем в растворе без добавок. Ток адсорбции при малых временах процесса яв-

ляется преобладающим, но быстро снижается до нуля. Ток адсорбции выше в растворе без добавок, чем в их присутствии. Кроме того, в растворах, содержащих МПВП-МС, происходит более плавное снижение тока, связанного с процессом адсорбции. Ток, обусловленный реакцией выделения водорода, возрастает и выходит на постоянное значение, которое несущественно зависит от присутствия и молярной массы добавки. С помощью расширенной модели электрокристаллизации также удалось определить значения кинетических параметров электроосаждения на стадии нуклеации и роста новой фазы, в том числе в присутствии МПВП-МС различной молекулярной массы (рис. 7).

Анализ показывает, что *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат оказывает заметное влияние на параметры нуклеации меди, которое зависит от электродного потенциала и молярной массы полимера. Независимо от потенциала осаждения плотность центров зародышеобразования заметно уменьшается (рис. 7а) при введении МПВП-МС в раствор электролита, что можно объяснить сильной адсорбцией кватернизированных производных поливинилпирридина на поверхности меди. Таким образом, выявленное методами хронопотенцио- и вольтамперометрии ингибирующее действие *N*-метилполи-

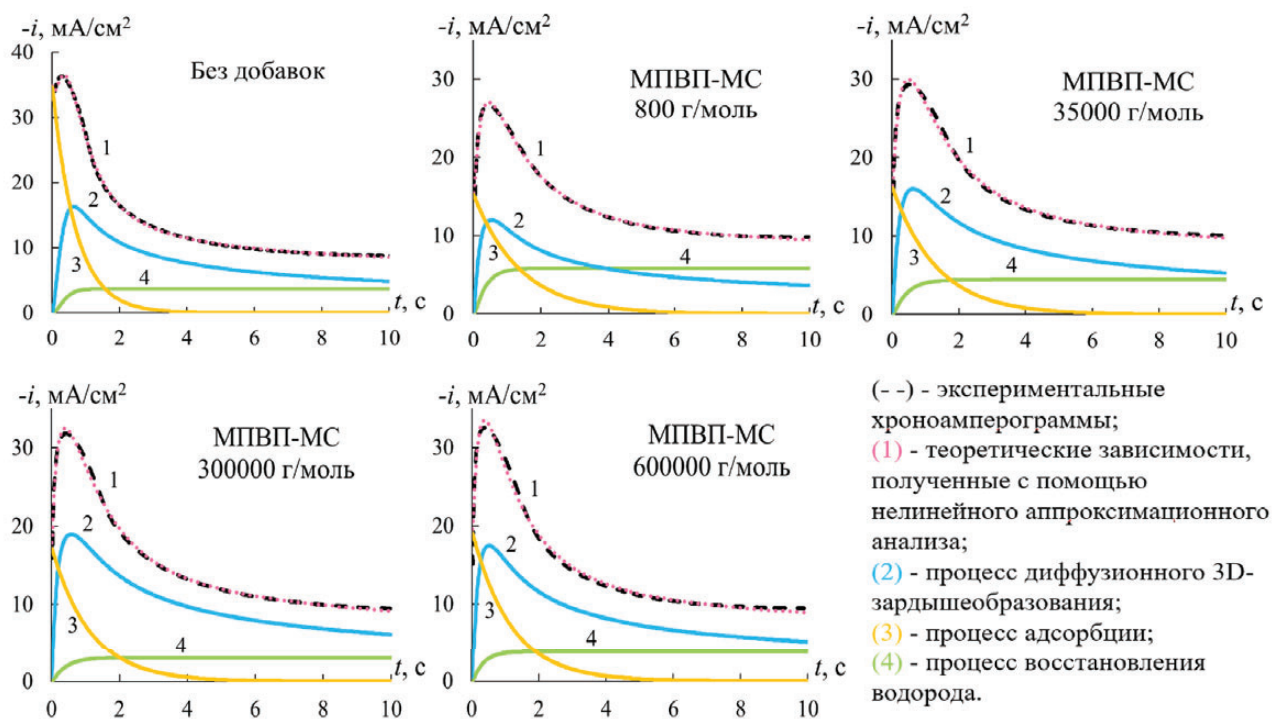


Рис. 6. Экспериментальные и теоретически рассчитанные хроноамперограммы, полученные при электроосаждении меди при потенциале -500 мВ

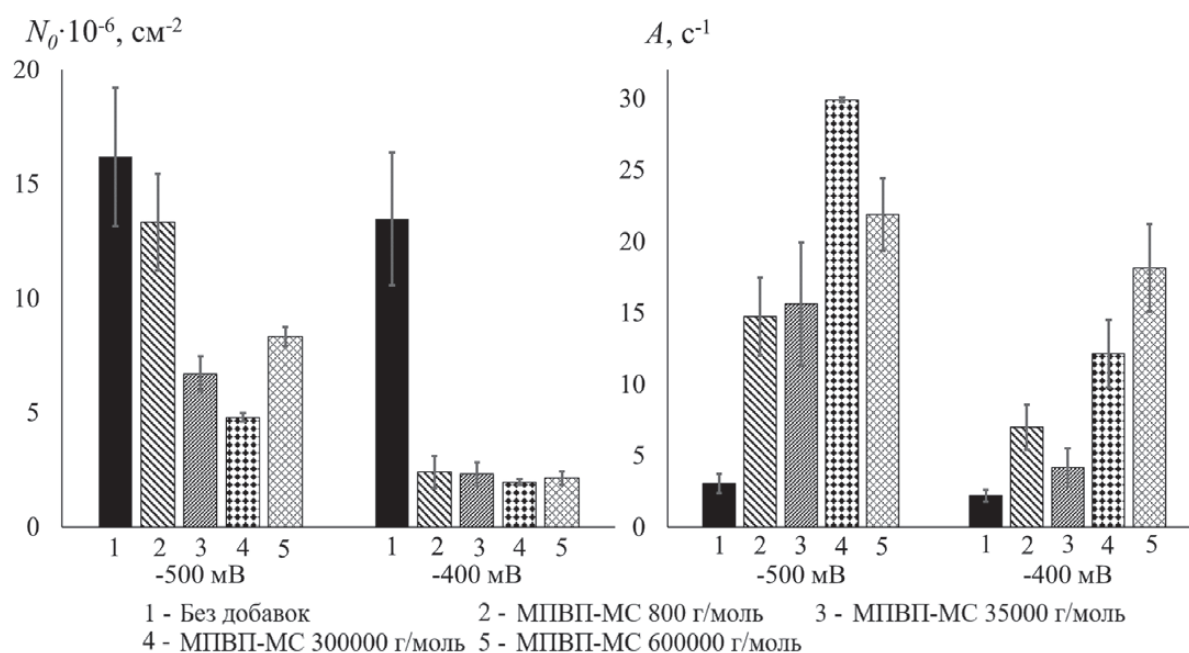


Рис. 7. Кинетические параметры нуклеации: (а) – плотность центров зародышеобразования (N_0), (б) – константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A)

винилпиридин-метилсульфата объясняется существенным (до 5–6 раз) снижением концентрации активных центров зародышеобразования меди в присутствии органической добавки.

В свою очередь, константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A) увеличивается при введении МПВП-МС в раствор (рис. 7б) и в целом тем выше, чем больше молярная масса добавки. Известно, что в зависимости от значения параметра At процесс активации потенциальных центров зародышеобразования может быть классифицирован как мгновенный (при $At \gg 1$) или непрерывный (при $At \ll 1$) [31]. Оценка величины At к моменту достижения максимума на парциальной кривой нуклеации ($t \approx 1$ с) приводит в случае раствора без добавки к значению $At \approx 3$, которое не позволяет отнести изучаемый процесс к одному из предельных случаев мгновенной или непрерывной нуклеации. В присутствии МПВП-МС с молярной массой 800, 35000, 300000, 600000 г/моль At принимает значение соответственно ≈ 15 , ≈ 16 , ≈ 30 , ≈ 22 . Согласно полученным значениям процесс активации центров зародышеобразования в присутствии МПВП-МС в растворе осаждения является мгновенным. Вероятно, введение кватернизованных производных поливинилпиридина в кислый сульфатный раствор меднения благодаря его адсорбции на поверхности электрода способствует более однородному распре-

делению потенциала вдоль поверхности и переходу активации потенциальных центров зародышеобразования в мгновенный режим.

Таким образом, анализ кинетических параметров нуклеации/роста новой фазы меди показывает, что влияние N -метилполивинилпиридин-метилсульфата является комплексным, зависит от потенциала и молярной массы полимера. Варьируя значения этих параметров, можно регулировать морфологическое состояние и шероховатость поверхности медного покрытия, а также его структуру. Это особенно важно при выборе состава электролита для микроэлектроники, в котором исследуемая добавка могла бы выполнять универсальную роль подавителя и выравнивателя: поиск таких электролитов является актуальной задачей TSV-технологии [32].

4. Заключение

Введение N -метилполивинилпиридин-метилсульфата в кислый сульфатный раствор меднения оказывает заметное ингибирующее действие на процесс электроосаждения меди при относительно невысоких перенапряжениях, причем данный эффект тем выше, чем меньше молярная масса полимера. Потенциодинамическое осаждение в присутствии исследуемой полимерной добавки при больших катодных перенапряжениях характеризуется более высокими значениями тока по сравнению с электролитом

без добавки. Как следствие, *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфат в зависимости от молекулярной массы позволяет получать медные покрытия варьируемой морфологии. Электроосаждение меди в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата является диффузионно-контролируемым процессом и включает стадию необратимого переноса заряда. В рамках расширенной модели процессов гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы, осложненных восстановлением водорода и адсорбцией компонентов раствора, установлено, что процесс активации центров зародышеобразования в присутствии *N*-метилполивинилпиридин-метилсульфата является мгновенным, а введение полимера в электролит меднения заметно уменьшает плотность центров зародышеобразования, что объясняет его ингибирующее действие в отношении электроосаждения меди в целом.

Заявленный вклад авторов

Ильина Е. А. – проведение электрохимических исследований, написание текста. Козаде-ров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Соцкая Н. В. – проведение исследования, редактирование текста. Вандышев Д. Ю. – проведение органического синтеза, написание текста. Поликарчук В. П. – проведение органического синтеза. Шихалиев Х. С. – концепция органического синтеза.

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. Wang F., Zeng P., Wang Y., Ren X., Xiao H., Zhu, W. High-speed and high-quality TSV filling with the direct ultrasonic agitation for copper electrodeposition. *Microelectronic Engineering*. 2017;180: 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.05.052>
2. Beica R., Sibley P., Erickson D. Advanced TSV copper electrodeposition for 3D interconnect applications. *IMAPSource Proceedings* 2010(DPC): 774–802. <https://doi.org/10.4071/2010DPC-tp13>
3. Chen X., Chen Z., Xiao L., ... Zhang Z. Fabrication and electrical characterization of high aspect ratio through-silicon vias with polyimide liner for 3D integration. *Micromachines*. 2022;13(7): 1147. <https://doi.org/10.3390/mi13071147>
4. Shen W.-W., Chen K.-N. Three-dimensional integrated circuit (3D IC) key technology: through-silicon via (TSV).

Nanoscale Research Letters. 2017;12(1): 56. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1831-4>

5. Kondo K., Matsumoto T., Watanabe K. Role of additives for copper damascene electrodeposition: experimental study on inhibition and acceleration effects. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151: C250. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1649235>

6. Xiao H., He H., Ren X., Zeng P., Wang F. Numerical modeling and experimental verification of copper electrodeposition for through silicon via (TSV) with additives. *Microelectronic Engineering*. 2016;170: 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.12.030>

7. Tsai T.-H., Huang J.-H. Electrochemical investigations for copper electrodeposition of through-silicon via. *Microelectronic Engineering*. 2011;88: 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.10.018>

8. Jin Y., Sun M., Mu D., Ren X., Wang Q., Wen L. Investigation of PEG adsorption on copper in Cu²⁺-free solution by SERS and AFM. *Electrochimica Acta*. 2012;78: 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.039>

9. Kelly J., West A. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol I. Quartz crystal microbalance study. *Journal of The Electrochemical Society*. 1998;145: 3472–3476. <https://doi.org/10.1149/1.1838829>

10. Dow W.-P., Chiu Y.-D., Yen M.-Y. Microvia filling by Cu electroplating over a Au seed layer modified by a disulfide. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009;156: D155. <https://doi.org/10.1149/1.3078407>

11. Sun Q., Cao H., Ling H., Li M. Analysis of accelerator consumption in TSV copper electroplating. *Proceedings - 2013 14th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2013: 818–821. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2013.6756589>

12. Meng Y., Zhou M., Huang W., Min Y., Shen X., Xu Q. Benzyl-containing quaternary ammonium salt as a new leveler for microvia copper electroplating. *Electrochimica Acta*. 2022;429: 141013. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141013>

13. Moffat T., Wheeler D., Kim S.-K., Josell D. Curvature enhanced adsorbate coverage mechanism for bottom-up superfilling and bump control in damascene processing. *Electrochimica Acta*. 2007;53: 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.025>

14. Jung M.-W., Kim K.-T., Koo Y.-S., Lee J.-H. The effects of levelers on electrodeposition of copper in TSV filling. *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*. 2012;19. <https://doi.org/10.6117/kmeps.2012.19.2.055>

15. Kelly J., Tian Chunyan, West A. Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146: 2540–2545. <https://doi.org/10.1149/1.1391968>

16. Wang C., Zhang J., Yang P., An M. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison. *Electrochimica Acta*. 2013;92: 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.064>

17. Li J., Xu J., Wang X., Wei X., Lv J., Wang L. Novel 2,5-bis(6-(trimethylammonium)hexyl)-3,6-diaryl-1,4-diketopyrrolo[3,4-c] pyrrole pigments as levelers for efficient electroplating applications. *Dyes and Pigments*, 2020;186: 109064. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109064>

18. Yaqiang L., Ren P., Zhang Yu., ... An M. Investigation of novel leveler Rhodamine B on copper superconformal electrodeposition of microvias by theoretical and experimental studies. *Applied Surface Science*. 2022;615: 156266. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156266>

19. Willey M. J., West A. C. SPS adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(3): D156–D162. <https://doi.org/10.1149/1.2431320>

20. Zhou J., Reid J. D. Impact of leveler molecular weight and concentration on Damascene copper electroplating. *ECS Transactions*. 2007;2(6): 77–92. <https://doi.org/10.1149/1.2408866>

21. Jin S. H., Yoon Y., Jo Y., ... Lee M. H.. The effects of polyvinylpyrrolidone molecular weight on defect-free filling of through-glass vias (TGVs). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;96: 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.046>

22. Hatch J. J., Willey M. J., Gewirth A. A. Influence of aromatic functionality on quaternary ammonium levelers for Cu plating. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158(6): D323–D329. <https://doi.org/10.1149/1.3575636>

23. Yuan B., Chen X., Zhao Y., Zhou W., Li X., Wang L. Unveiling the potential and mechanisms of 3,3'-bicarbazole-based quaternary ammonium salts as levelers. *Electrochimica Acta*. 2023;471: 143345. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143345>

24. Li X., Yin X., Li J., ... Wang L. Synthesis of coplanar quaternary ammonium salts with excellent electrochemical properties based on an anthraquinone skeleton and their application in copper plating. *Electrochimica Acta*. 2022;437: 141541. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141541>

25. Jo Y. E., Yu D. Y., Cho S. K. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2020;50: 245–253. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01381-4>

26. Zou P., Li X., Chen X., Zhou W., Du K., Wang L. Synthesis and mechanism of quaternary ammonium salts based on porphyrin as high-performance copper levelers. *Tetrahedron*. 2024;159: 134011. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134011>

27. Garfias Garcia E., Romero-Romo M., María T., Ramírez-Silva, Palomar-Pardavé M. Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012;7(4): 3102–3114. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13938-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13938-1)

28. Sainsbury F. *Stirling engine arrangement*. Pat. US 3 682 939 A. Опубл. 08.08.1972.

29. Ляпков А. В. *Физико-химические методы исследования полимеров*: учеб. пособие [Электрон. ресурс] 2022. 152 с. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/profile/Alex-Lyapkov/publication/360862354Fiziko-himiceskie-metody-issledovaniya-polimerov/links/628f641055273755ebb77b52/Fiziko-himiceskie-metody-issledovaniya-polimerov.pdf>

30. Zhang Q., Yu X., Hua Y., Xue W. The effect of quaternary ammonium-based ionic liquids on copper electrodeposition from acidic sulfate electrolyte. *Journal of*

Applied Electrochemistry. 2015;45: 79–86. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0774-z>

31. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*. 1983;28(7): 879–889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)

32. Wang F., Tian Y., Zhou K., ... Yao W. Using a triblock copolymer as a single additive in high aspect ratio through silicon via (TSV) copper filling. *Microelectronic Engineering*. 2021;244–246: 111554. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2021.111554>

Информация об авторах

Ильина Евгения Алексеевна, м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

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

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

Соцкая Надежда Васильевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4088-1546>
nvs@chem.vsu.ru

Вандышев Дмитрий Юрьевич, к. х. н., доцент, доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8606-458X>
francy_2007@mail.ru

Поликарчук Владимир Андреевич, к. х. н., м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-7339-5803>
polikarchyk@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, гл. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 16.07.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.2: 546.776

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела;

1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

$K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, структура, термическое поведение и ионная проводимость

Е. В. Ковтунец✉, Т. С. Спиридонова, Ю. Л. Тушинова, Ц. Т. Базарова, А. В. Логвинова, Б. Г. Базаров

ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Соединение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ синтезировано по керамической технологии. Установлена последовательность химических превращений, происходящих при образовании этого соединения. Обнаружено, что тройной молибдат плавится инконгруэнтно при температуре 634 °С.

Экспериментальная часть: Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда, соединение кристаллизуется в тригональной пр. гр. $R\bar{3}c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.5617(2) \text{ \AA}$; $c = 37.5017(7) \text{ \AA}$; $V = 3622.9(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$. Методом ИК-спектроскопии, подтверждено наличие изолированных MoO_4 группировок в его структуре. Показано, что проводимость $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ достигает $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ (550 °С) при $E_a = 0.9 \text{ эВ}$. Термические деформации исследованы методом высокотемпературной порошковой рентгенографии в интервале температур 30–500 °С. **Выводы:** Полученный тройной молибдат относится к материалам с высоким тепловым расширением ($\alpha_v = 45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 °С) и характеризуется слабой анизотропией. Результаты импедансной спектроскопии и высокотемпературной рентгенографии позволяют отнести наблюдаемый на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермический эффект при 479 °С к фазовому переходу первого типа.

Ключевые слова: калий, медь, гафний, тройной молибдат, синтез, структура, термическое расширение, ионная проводимость

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках государственного задания БИП СО РАН (№ 0273-2021-0008) и при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-29-00327).

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа, ИК-Фурье, HT-XRD и проводимости выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием БИП СО РАН.

Для цитирования: Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Базарова Ц. Т., Логвинова А. В., Базаров Б. Г. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: синтез, структура, термические деформации и ионная проводимость. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 380–390. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

For citation: Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Tushinova Yu. L., Bazarova Ts. T., Logvinova A. V., Bazarov B. G. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: synthesis, structure, thermal deformations and ionic conductivity. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 380–390. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

✉ Ковтунец Евгений Викторович, e-mail: kovtunets@binm.ru

© Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Базарова Ц. Т., Логвинова А. В., Базаров Б. Г., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Развитие современного материаловедения в значительной мере обусловлены достижениями в области синтеза и исследования свойств неорганических сложнооксидных соединений. Тройные молибдаты и вольфраматы являются перспективными объектами ввиду структурного многообразия, возможности варьирования катионного состава, проявления ими востребованных функциональных свойств: сегнетоэлектрических [1], пьезоэлектрических [2], люминесцентных [3, 4], лазерных [5, 6], фотокаталитических [7], магнитных [8], антиферромагнитных [9] ионопроводящих [10–14]. Кристаллические структуры этого класса соединений, как правило, представляют собой трехмерные каркасы с большим числом полостей и сквозных каналов, образованных полиэдрами различных металлов и EO_4 -тетраэдров ($E = Mo, W$). Среди них есть представители широко известных структурных типов – такие, как например: NASICON [15], шеллит [16], аллюодит [17], глазерит [18], лионсит [19] и другие [20].

В данной работе семейство тройных молибдатов состава $M^I_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(MoO_4)_6$ [21–29] расширено за счет получения соединения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$. Проведена первичная характеристика этой фазы. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Кроме того, изучено тепловое расширение и ионопроводящие свойства.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для твердофазного синтеза $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ служили промышленные реактивы K_2CO_3 («ч.д.а.»), CuO и HfO_2 («ос.ч.»), MoO_3 и K_2MoO_4 («х.ч.»). $CuMoO_4$ получали отжигом стехиометрической смеси CuO и MoO_3 (350–500 °C, 50 ч.), молибдат гафния – по реакции: $HfO_2 + 2 MoO_3 = Hf(MoO_4)_2$ (500–750 °C, 50 ч). Чистоту синтезированных препаратов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с базой данных ICDD PDF-2 [30].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (детектор VANTEC, $CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, геометрия отражения, вторичный монохроматор, шаг сканирования 0.02076°). Высокотемпературные рентгеновские измерения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ проводи-

лись на том же приборе с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 16 в диапазоне температур 30–500 °C с шагом 50 °C. Уточнение структуры тройного молибдата $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ и параметры элементарной ячейки рассчитывались с помощью пакета программ Toras 4.2 [31], а визуализация и расчет тензора параметров теплового расширения выполнялись с использованием пакета программ TTT [32]. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки аппроксимировалась полиномами первой и второй степени. По полученным данным были рассчитаны главные значения тензора теплового расширения и построены сечения фигуры коэффициентов теплового расширения.

Инфракрасные (ИК) спектры нарушенного полного внутреннего отражения получены на спектрометре SIMEX FT-801 FT-IR с НПВО-приставкой (ATR), оснащенной алмазным кристаллом (комнатная температура, диапазон от 500 до 1100 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1}).

Термические измерения проводились с использованием термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) (тигель Pt, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе аргона, интервал температур 30–800 °C).

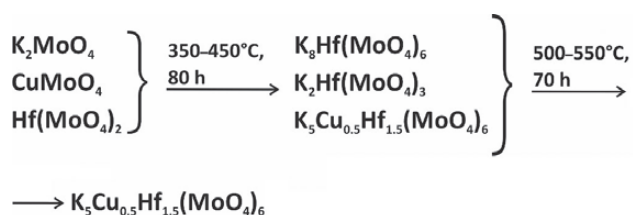
Спектры электрохимического импеданса синтезированного $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ регистрировали импедансметром Z-1500J производства ООО «Элинс» с амплитудой переменного сигнала 200 мВ, в диапазоне частот 1 Гц–1 МГц и сопротивлений 20 мОм–20 МОм, в температурном интервале 200–550 °C. Образец для электрофизических измерений готовили в виде прессованной цилиндрической таблетки диаметром 9 мм и высотой 1.9 мм, на плоские поверхности которой после спекания при температуре 570 °C наносили платиновые электроды.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Твердофазный синтез $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

В однофазном поликристаллическом состоянии тройной молибдат $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ синтезирован отжигом стехиометрических смесей K_2MoO_4 , $CuMoO_4$ и $Hf(MoO_4)_2$ при 350–550 °C в течение 150 ч.

Последовательность химических превращений, протекающих при образовании $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ из стехиометрической смеси простых молибдатов, по данным РФА может быть проиллюстрирована схемой:



При этом образование тройного молибдата протекает через стадию формирования двойных соединений калия-гафния.

В случае использования в качестве исходных веществ оксидов и карбоната калия взаимодействие протекает сложнее – появление $K_2Mo_3O_{10}$ сохраняется в продуктах отжига вплоть до 500 °C.

3.2. Уточнение структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

В качестве стартовой модели для уточнения структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ методом Ритвельда взяты позиционные атомные параметры структуры $Rb_5Co_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ [27]. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсона VII. Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров с одновременным графическим моделированием фона. С целью сокращения числа уточняемых параметров параметры изотропного смещения (B_{iso}) для атомов О принимали эквивалентными.

Уточнение было стабильным и давало низкие R-факторы, результаты уточнения, полученные для $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представлены в табл. 1, основные межатомные расстояния в табл. 2, координаты атомов и параметры изотропного смещения в табл. 3, экспериментальная, вычисленная, разностная рентгенограммы показаны на рис. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Соединение	$K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$
Пр.гр.	Тригональная, $R\bar{3}c$
$a, \text{\AA}$	10.5617(2)
$c, \text{\AA}$	37.5017(7)
$V, \text{\AA}^3$	3622.9(1)
Z	6
2θ -интервал, °	10–100
$R_{wp}, \%$	3.78
$R_p, \%$	3.01
$R_{exp}, \%$	2.67
χ^2	1.42
$R_B, \%$	1.35

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Тетраэдр MoO_4		Полиэдр $K1O_9$	
Mo–O1	1.854(16)	K1–O2	3.189(13) × 3
Mo–O2	1.852(11)	K1–O3	2.739(18) × 3
Mo–O3	1.727(17)	K1–O4	2.865(14) × 3
Mo–O4	1.670(12)	Полиэдр $K2O_{12}$	
$\langle Mo(1)–O \rangle$	1.776	K2–O1	3.368(12) × 2
Октаэдр $(Cu1/Hf1)O_6$		K2–O1'	3.481(13) × 2
(Cu1/Hf1)–O1	2.017(16) × 6	K2–O2	2.928(16) × 2
Октаэдр $(Cu2/Hf2)O_6$		K2–O3	3.071(16) × 2
(Cu2/Hf2)–O2	2.087(13) × 6	K2–O3'	3.328(12) × 2
		K2–O4	2.866(12) × 2

Таблица 3. Относительные координаты и параметры атомного смещения (Å²) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Атом	x	y	z	B_{iso}	Засел.
Cu1/Hf1	0	0	0	0.6(1)	$Cu_{0.15(1)}Hf_{0.85(1)}$
Cu2/Hf2	0	0	1/4	0.2(2)	$Cu_{0.35(1)}Hf_{0.65(1)}$
Mo	0.3504(3)	0.0565(2)	0.03253(5)	1.2(1)	
K1	0	0	0.3531(2)	4.5(3)	
K2	0.3801(7)	0	1/4	3.1(2)	
O1	0.163(1)	0.030(1)	0.0331(3)	1.3(2)	
O2	0.479(2)	0.238(1)	0.0518(3)	1.3(2)	
O3	0.353(2)	0.909(2)	0.0517(3)	1.3(2)	
O4	0.405(1)	0.058(1)	0.9907(3)	1.3(2)	

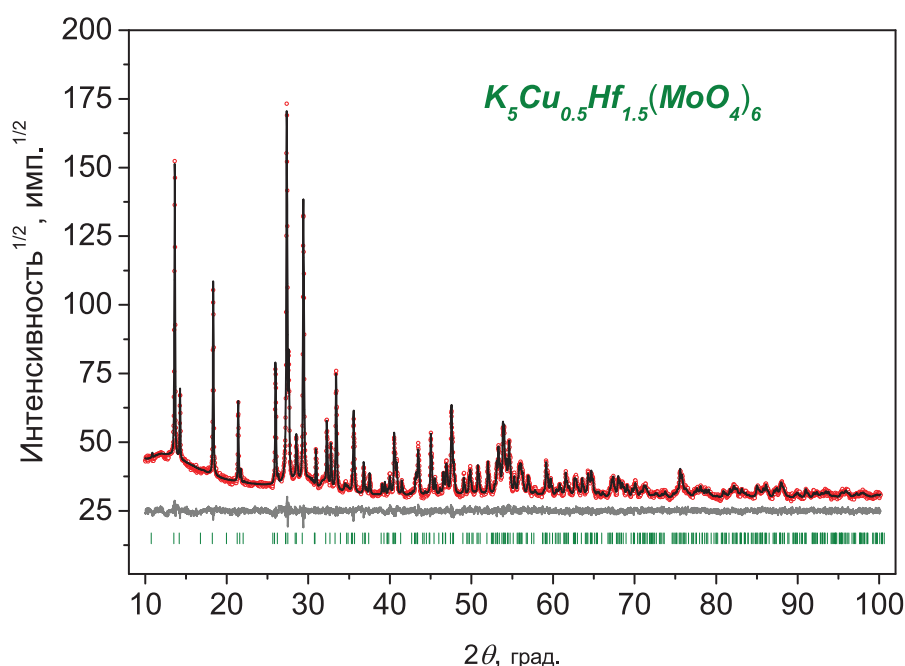


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Кристаллографические данные $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (номер депонирования CSD 2386835). Данные доступны для загрузки на веб-сайте (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллическая структура $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из последовательно чередующихся слегка искаженных MoO_4 -тетраэдров и двух типов (Cu/Hf) -октаэдров, соединяющихся через общие кислородные вершины. В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов калия (рис. 2).

Атомы меди и гафния статистически распределены по двум специальным кристаллографическим позициям $(Cu1/Hf1)$ и $(Cu2/Hf2)$ с точечной симметрией $\bar{3}$ и 32 соответственно. В позиции $(Cu1/Hf1)$ распределены $0.85(1)Hf + 0.15(1)Cu$ с длинами связей $(Cu1/Hf1)-O$ $2.017(16)$ Å, в позиции $(Cu2/Hf2)$ размещаются $0.65(1)Hf + 0.35(1)Cu$ и расстояние $(Cu2/Hf2)-O$ составляет $2.087(16)$ Å. Полученные значения для связей $Cu/Hf-O$ близки к расстояниям $Hf1-O1 = 2.0288$ Å и $Hf1-O12 = 2.0806$ Å в двойном молибдате $K_8Hf(MoO_4)_6$ [33].

Катионы молибдена окружены четырьмя атомами кислорода и образуют тетраэдры со средней длиной связи $Mo-O = 1.776$ Å. Искажение MoO_4 тетраэдров связано с различным окру-

жением атомов кислорода. Так, наиболее длинные связи $Mo-O$ формируются атомами $O(2)$ и $O(1)$, которые входят в октаэдрическое окружение катионов меди и гафния. Самые короткие связи в молибденовых тетраэдрах с $O(3)$ и $O(4)$,

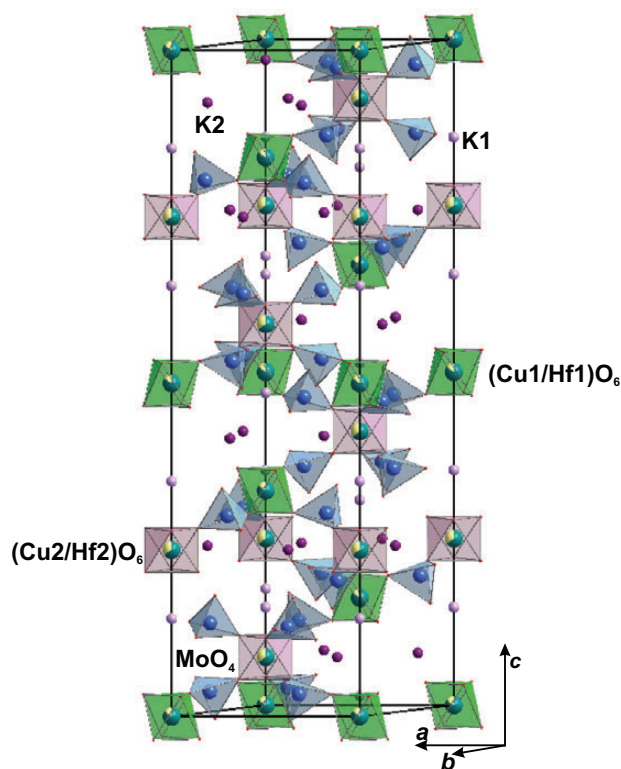


Рис. 2. Элементарная ячейка $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

эти атомы кислорода также участвуют в создании связей с щелочными катионами калия, которые заполняют полости и образуют два вида полиэдров, девятивершинник $K1O_9$ с расстояниями $\langle K1-O \rangle$ от 2.739(18) до 3.189(13) Å и двенадцати-вершинник $K2O_{12}$ с длиной связи $\langle K2-O \rangle$ изменяющейся в более широком интервале от 2.866(12) до 3.481(13) Å.

3.3. ИК-спектры

Для уточнения координации атомов молибдена получен НПВО ИК-спектр поглощения $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представленный на рис. 3. В спектрах колебаний молибдатов наблюдаются интенсивные полосы MoO_4 в диапазоне 700–980 cm^{-1} (валентные колебания), соответствующие симметричному и ассиметричному растяжению связей $Mo-O$ в молибденовых тетраэдрах. Также в спектрах присутствуют полосы, наблюдаемые при 300–410 cm^{-1} , относящиеся к изгибным модам связей $O-Mo-O$ (деформационные колебания) [34].

Как правило, диапазон экспериментальных ИК-спектров охватывает только моды растяжения MoO_4 -тетраэдров. В спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ можно выделить десять полос ИК-поглощения в области 500–1000 cm^{-1} , которые относятся к внутренним колебаниям MoO_4 -групп (табл. 4).

3.4. Термическое поведение

Термическое поведение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ изучено методами высокотемпературной порошковой рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

На рис. 4 показана кривая ДСК, которая содержит два эндотермических эффекта с максимумами при 479 °С и интенсивный при 634 °С, относящийся к плавлению образца. По кривой ТГ потеря веса не наблюдается. Рентгенографически в охлажденном плаве тройного молибдата фиксируется присутствие $CuMoO_4$, HfO_2 , $K_2Mo_4O_{13}$.

Для уточнения природы эндотермического эффекта, наблюдаемого при 479 °С, образец циклически снимался в режиме «нагрев-охлаждение» в диапазоне температур 200–600 °С (без плавления). На всех полученных ДСК-кривых охлаждения отсутствуют какие-либо эффекты, в то время как на кривых нагревания эффект

Таблица 4. Частоты колебаний в ИК-спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, cm^{-1}

Отнесение	Частоты колебаний в ИК-спектре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, cm^{-1}
$\nu_1(MoO_4)$	946, 926, 912
$\nu_2(MoO_4)$	898, 878, 848, 832, 806, 734, 714

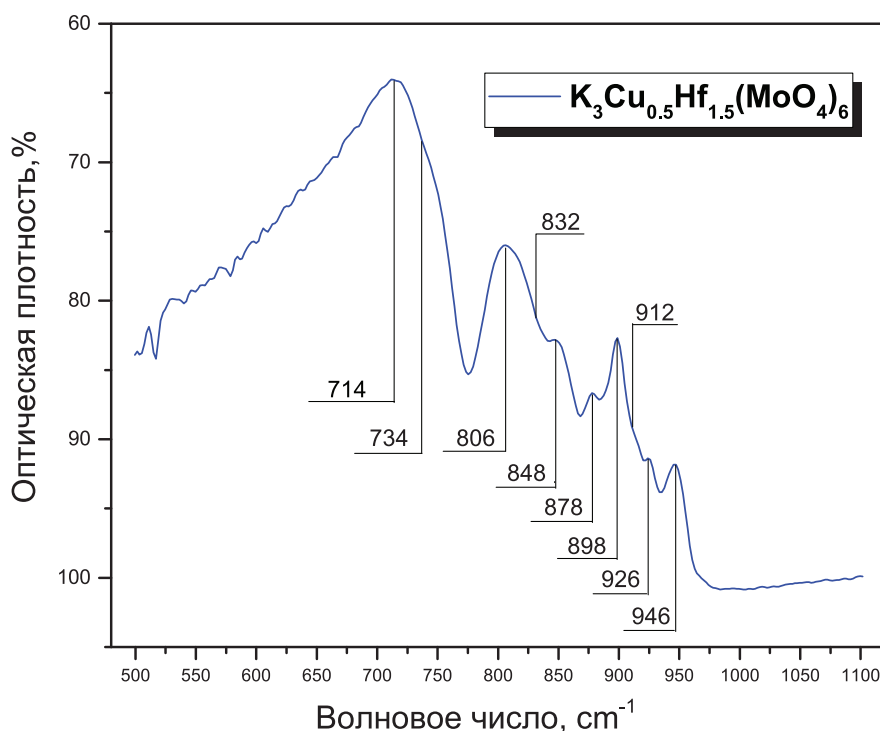


Рис. 3. НПВО-ИК-спектр $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

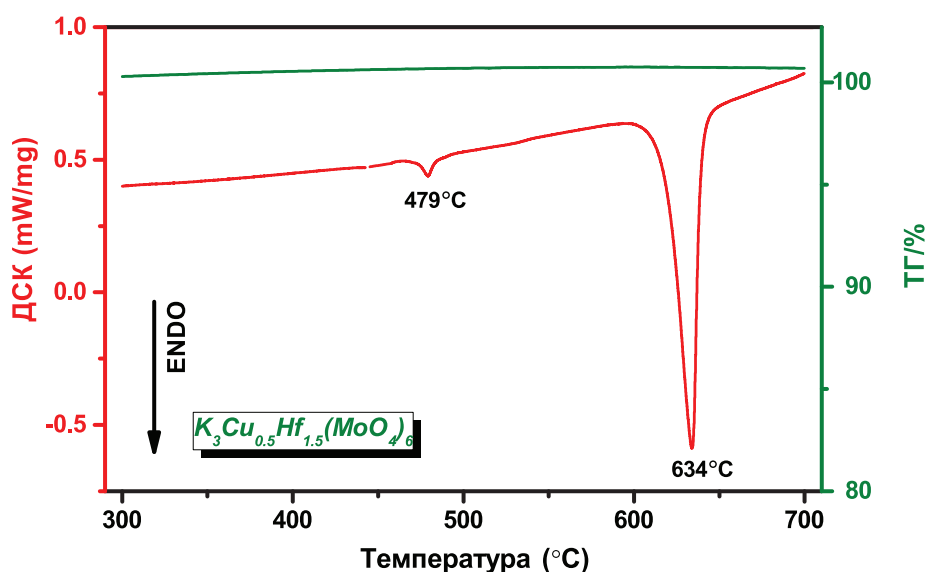


Рис. 4. Кривая термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

воспроизводится в интервале температур 474–483 °С с высокой точностью.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, полученные методом высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции, приведены на рис. 7 и в табл. 5. Параметры a и c увеличиваются во всем температурном диапазоне. Коэффициенты термического расширения (КТР) (см. табл. 6) вычислялись с использова-

нием уравнений аппроксимации кривых зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры (табл. 7). Параметр a и объем элементарной ячейки аппроксимировались с помощью линейных функций. Параметр c имел явный перегиб в области от 400 до 500 °С, что совпадает с наблюдаемым на кривой ДСК эндотермическим эффектом при 479 °С, поэтому использовался полином второй степени. Сечение фигуры тензора термического расши-

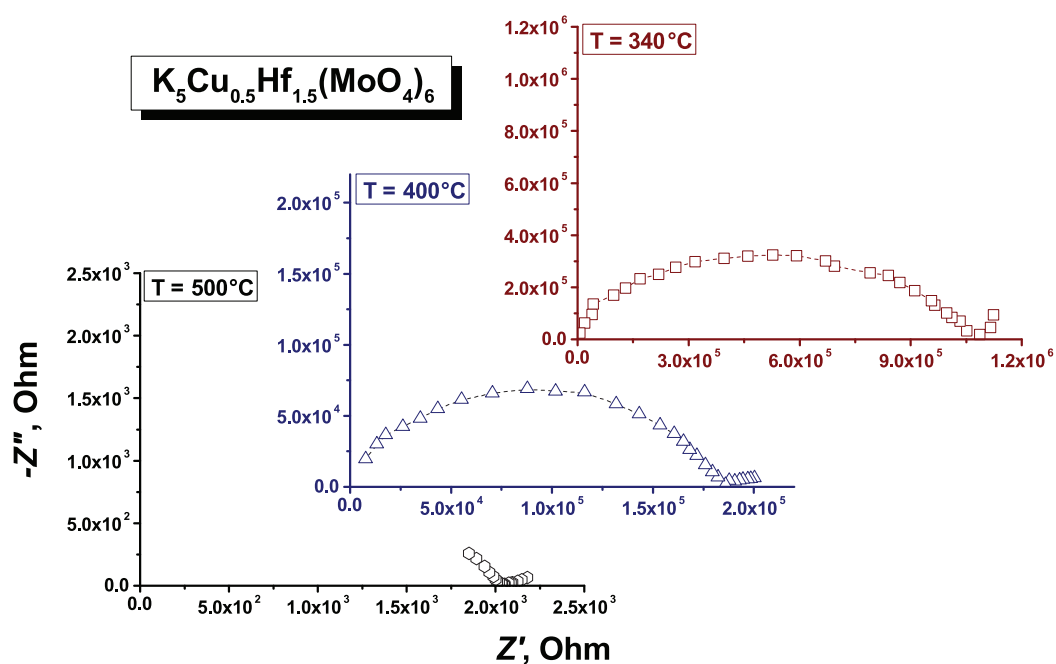


Рис. 5. Годографы импеданса $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

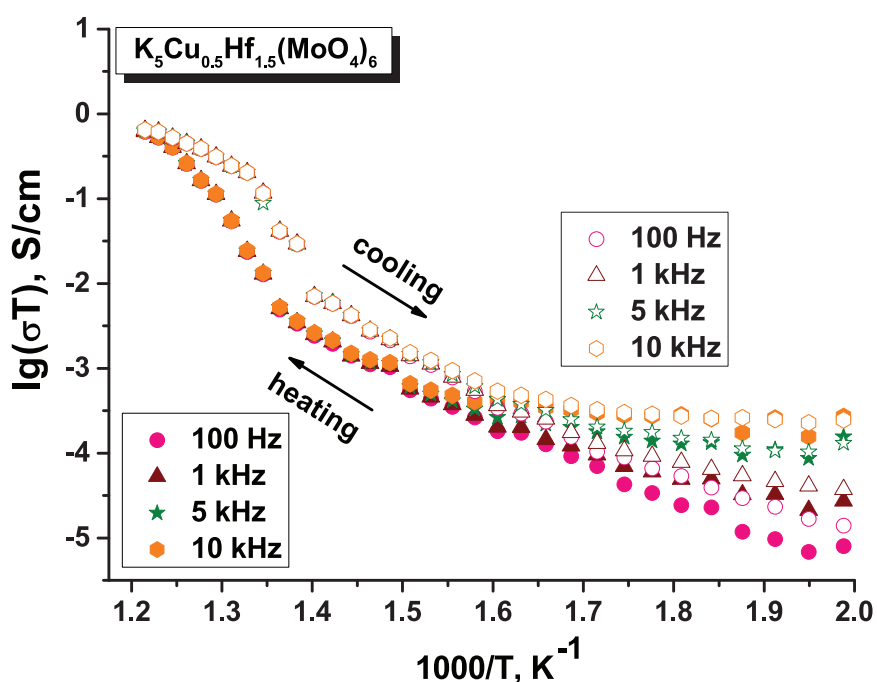


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

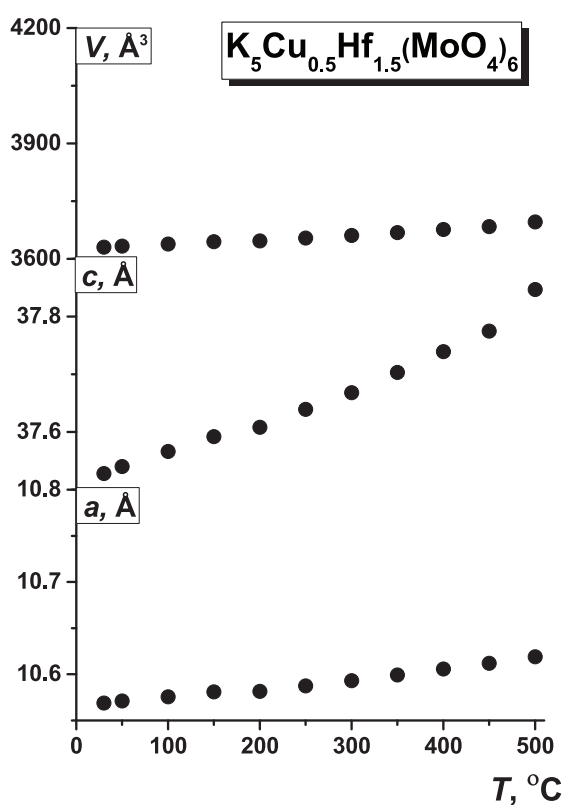


Рис. 7. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки при температуре $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

T, °C	a, Å	c, Å	V, Å³
30	10.5689(4)	37.528(2)	3630.3(4)
50	10.5710(3)	37.540(2)	3632.9(3)
100	10.5756(3)	37.566(1)	3638.6(2)
150	10.5810(4)	37.592(2)	3644.9(3)
200	10.5815(7)	37.608(3)	3646.8(5)
250	10.5874(4)	37.639(2)	3653.8(3)
300	10.5932(4)	37.668(2)	3660.6(3)
350	10.5994(5)	37.703(2)	3668.3(4)
400	10.6058(4)	37.739(2)	3676.3(3)
450	10.6119(4)	37.775(3)	3684.0(4)
500	10.6190(3)	37.847(2)	3696.0(3)

Таблица 6. Коэффициенты термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$

T, °C	α_a	α_c	α_v
30	9.8(3)	8(2)	28(2)
50	9.8(3)	9(1)	28(2)
100	9.8(3)	11(1)	30(2)
150	9.8(3)	12.5(8)	32(2)
200	9.8(3)	14.4(5)	34(2)
250	9.8(3)	16.3(4)	36(2)
300	9.8(3)	18.2(5)	38(2)
350	9.8(3)	20.0(8)	40(2)
400	9.8(3)	22(1)	42(2)
450	9.8(3)	25(1)	43(2)
500	9.8(3)	26(2)	45(2)

Таблица 7. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, аппроксимированных линейными и квадратичными полиномиальными функциями $a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$ в интервале температур 30–500 °C

Параметр	a_0	a_1	a_2	R^2
a	10.565(1)	0.104(4)		1.00000
c	37.530(6)	0.26(7)	0.7(1)	0.99434
V	3625(2)	132(6)		1.00000

рения сопоставлено с проекцией структуры на плоскость bc на рис. 8.

Значение α_a во всем исследуемом температурном диапазоне остается постоянным и составляет $9.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что говорит о линейном характере расширения ячейки в плоскости ab . С ростом температуры значение α_c возрастает от 8 до $26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Анизотропия термического расширения у $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ проявлена слабо, соотношение $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ варьируется от 1.2 до 2.7 в зависимости от температуры (см. табл. 8).

Как и в случае изоформульных аналогов $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}c$) [28] и $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр.гр. $R\bar{3}c$) [29], структура $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ может быть представлена

как чередование 2D-квазислоев, образованных $(Cu1/Hf1)O_6$ -октаэдрами и MoO_4 -тетраэдрами, соединяющихся между собой $(Cu2/Hf2)O_6$ -октаэдрами и двенадцативершинниками K_2O_{12} (рис. 8). Для описания термических деформаций в каркасных материалах используют концепцию «жестких структурных элементов» (RUM), которые представляют собой колебательные моды, ответственные за связанное вращение жестких групп (rigid body) внутри каркаса, где между «жесткими» полиэдрами существуют относительно гибкие связи за счет присутствия мостиковых атомов кислорода [35]. С этих позиций термическое расширение в плоскости ab обусловлено взаимодействием «жестких» $Hf1O_6$ -октаэдров, MoO_4 -тетраэдров и относительно «мягких» $Cu1O_6$ -октаэдров. Таким образом, движущая сила термического расширения в плоскости ab вызвана деформирующимися с повышением температуры связями $Cu1-O$. Слабую анизотропию в кристаллографическом направлении c , можно объяснить присутствием в межслоевом пространстве в два раза большего количества легко деформирующихся $Cu2-O$ связей и полным отсутствием «жестких» $Mo-O$ связей.

Как видно из табл. 8, объемное термическое расширение α_v у $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6 = 45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 °C практически совпадает со значени-

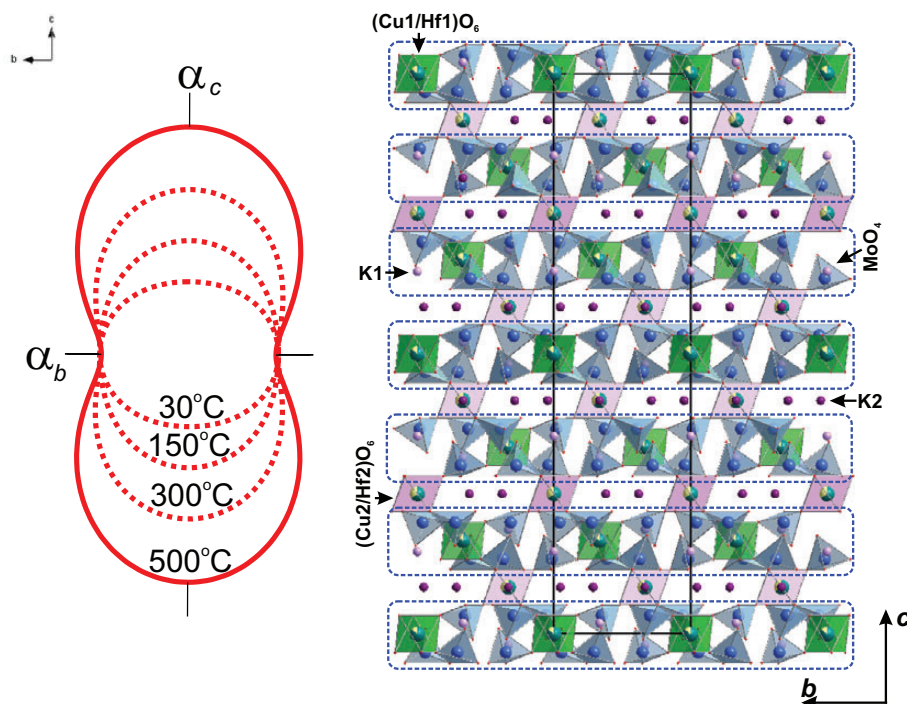


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ на плоскость bc в сопоставлении с сечениями тензора термического расширения при 30, 150, 300 и 500 °C. Синим пунктиром выделены «квази» 2D(двухмерные)-слои

Таблица 8. Кристаллографические характеристики и КТЛР некоторых тройных молибдатов состава $K_5A_{0.5}\Delta_{1.5}(MoO_4)_6$ (A – двух-, Δ – четырехвалентный элемент) [28, 29]

Соединение	$K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	$K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	$K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$
Пр.гр.	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$
$a, \text{\AA}$	10.5617(2)	10.6026(1)	10.6604 (2)
$c, \text{\AA}$	37.5017(7)	37.6253(5)	37.9769 (9)
$V, \text{\AA}^3$	3622.9(1)	3663.0(1)	3737.6 (2)
$\alpha_p \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$	9.8(3)	10.9(2)	11.3(1)
$\alpha_c \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$	26(2)	22(2)	37(2)
$\alpha_v \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 500 $^\circ\text{C}$	45(2)	43.7(1)	59.8(1)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ при 500 $^\circ\text{C}$	2.7	2	3.3

ем для изоформульного циркониевого аналога $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ и примерно на 30 % ниже чем у $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$.

Значение α_v позволяют отнести $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ к материалам с высоким термическим расширением [36].

Принимая во внимание результаты, полученные методом высокотемпературной рентгенографии и импедансной спектроскопии (п. 3.5.), наблюдаемый на кривой ДСК эндотермический эффект при 479 $^\circ\text{C}$ можно отнести к фазовому переходу (тип I).

3.5. Электропроводность

На рис. 5 показаны импедансные спектры $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, представляющие собой высокочастотный единичный неразделимый полукруг (при высоких температурах – часть полукруга (например, рис. 5, 500 $^\circ\text{C}$)), обусловленный объёмным и зернограничным вкладом проводимости, и низкочастотный луч, появление которого на годографе при использовании блокирующих электродов является доказательством ионной природы проводимости в исследуемом образце.

Температурная зависимость проводимости для $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ показана на рис. 6.

На представленной зависимости наблюдается скачок при 473 $^\circ\text{C}$, что совпадает с эндотермическим эффектом при 479 $^\circ\text{C}$ на кривой ДСК (рис. 4), отвечающим полиморфному превращению. Температурная кривая охлаждения (рис. 6) позволяет зафиксировать температурный гистерезис, что указывает на переход первого рода. Ниже фазового перехода для тройного молибдата $E_a = 0.8$ эВ, значение σ при 300 $^\circ\text{C}$ составляет $2.4 \cdot 10^{-7}$ См/см, а выше фазового перехода энергия активации – 0.9 эВ, величина проводимости достигает $7.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 550 $^\circ\text{C}$.

4. Заключение

Таким образом, методом твердофазного синтеза получен тройной молибдат $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, который дополнил семейство изоструктурных соединений $M^I_5M^{II}_{0.5}M^{IV}_{1.5}(MoO_4)_6$. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе тройного молибдата калия, меди, гафния из стехиометрической смеси средних молибдатов. Изучена термическая устойчивость полученного соединения. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда в тригональной пр. гр. $R\bar{3}c$. Координация атомов молибдена в структуре подтверждается экспериментальным ИК-спектром, на котором присутствуют характерные линии мод растяжения MoO_4 -тетраэдров. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции исследовано тепловое расширение $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ и показано, что это соединение относится к материалам с высоким термическим расширением. Изучены ионопроводящие свойства тройного молибдата, проводимость при 550 $^\circ\text{C}$ достигает значения $7.5 \cdot 10^{-4}$ См/см, $E_a = 0.9$ эВ. Результаты, полученные методом высокотемпературной рентгенографии и импедансной спектроскопии, позволяют отнести наблюдаемый на кривой ДСК эндотермический эффект при 479 $^\circ\text{C}$ к фазовому переходу первого рода.

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

- Ben N. W., Ben R. A. Ferroelectric properties and alternative current conduction mechanisms of lithium rubidium molybdate. *Ionics*. 2019;25: 4003–4012. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02921-w>
- Tsyrenova G. D., Pavlova E. T., Solodovnikov S. F., ... Lazoryak B. I. New ferroelastic $K_2Sr(MoO_4)_2$: synthesis, phase transitions, crystal and domain structures, ionic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;237: 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.011>
- Spassky D., Vasil'ev A., Jamal M. U., ... Nagirnyi V. Temperature dependent energy transfer to Eu^{3+} emission centres in $K_3Eu(MoO_4)_4$ crystals. *CrystEngComm*. 2024;26(8): 1106–1116. <https://doi.org/10.1039/d3ce01201h>
- Wang J., Luo L., Huang B., ... Wang J. The preparation and optical properties of novel $LiLa(MoO_4)_2:Sm^{3+},Eu^{3+}$ red phosphor. *Materials*. 2018;11(2): 297. <https://doi.org/10.3390/ma11020297>
- Loiko P., Pavlyuk A., Slimi S., ... Mateos X. Growth, spectroscopy and laser operation of monoclinic $Nd:CsGd(MoO_4)_2$ crystal with a layered structure. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117793. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117793>
- Binish B., Durairaj M., Girisun Sabari T. C., Mani Rahulan K. Engineering the nonlinear optical properties of barium molybdate by doping Sn^{4+} ions for optical limiting device applications. *Ceramics International*. 2023;49(11): 17629–17638. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.129>
- Nasri R., Larbi T., Amlouk M., Zid M. F. Investigation of the physical properties of $K_2Co_2(MoO_4)_3$ for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29: 18372–18379. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9951-x>
- Chimitova O. D., Bazarov B. G., Bazarova J. G., ... Ehrenberg H. The crystal growth and properties of novel magnetic double molybdate $RbFe_5(MoO_4)_7$ with mixed Fe^{3+}/Fe^{2+} states and 1D negative thermal expansion. *CrystEngComm*. 2021;23: 3297–3307. <https://doi.org/10.1039/D1CE00118C>
- Liu M., Zhang Y., Zou T., Garlea V. O., ... Liu J.-M. Antiferromagnetism of double molybdate $LiFe(MoO_4)_2$. *Inorganic Chemistry*. 2020;59: 8127–8133. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00432>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Potassium and thallium conductors with a trigonal structure in the $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ ($M = K, Tl$) systems: synthesis, structure, and ionic conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;873: 159828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159828>
- Savina A. A., Morozov V. A., Buzlukov A. L., ... Khaikina E. G. New solid electrolyte $Na_9Al(MoO_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity. *Chemistry of Materials*. 2017;29: 8901–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03989>
- Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokeev M. S., ... Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $Rb_7Ag_{5-5x}Sc_{2+x}(XO_4)_9$ ($X = Mo, W$). *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305: 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
- Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., ... Kuchumov B. M. Nonstoichiometry in the systems $Na_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Co, Cd$), crystal structures of $Na_{3.36}Co_{1.32}(MoO_4)_3$, $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$ and $Na_{3.72}Cd_{1.14}(MoO_4)_3$, crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.031>
- Котова И. Ю., Белов Д. А., Стефанович С. Ю. Ag^+ -проводящие насиконоподобные фазы. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(8): 1259–1263. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16552999>
- Buzlukov A. L., Fedorov D. S., Serdtsev A. V., ... Medvedeva N. I. Ion mobility in triple sodium molybdates and tungstates with a NASICON structure. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2022;134: 42–50. <https://doi.org/10.1134/S1063776122010071>
- Xu D., Zhang H., Pang L., ... Zhou D. Novel B-site scheelite structure ceramic $Bi(Ge_{0.5}Mo_{0.5})O_4$ and its dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 2023;106(11): 6675–6683. <https://doi.org/10.1111/jace.19282>
- Солодовников С. Ф., Гуляева О. А., Савина А. А., ... Денисова Т. А. Молибдаты и вольфраматы семейства аллюодита: кристаллохимия, состав и ионная подвижность. *Журнал структурной химии*. 2022;63(7): 96516. https://doi.org/10.26902/JSC_id96516
- Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Molokeev M. S., ... Khaikina E. G. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds $Rb_7Ag_{(5-3x)}Sc_{(2+x)}(XO_4)_9$ ($X = Mo, W$). *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305: 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
- Bugaris D. E., Loye H.-C. $Li_3Al(MoO_4)_3$, a lyonsite molybdate. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 2012;C68: i34–i36. <https://doi.org/10.1107/S0108270112020513>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. Synthesis and characterization of a new magnesium molybdates $Tl_{1.85}M_{0.15}Mg_2(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb$) with a langbeinite type structure. *Solid State Sciences*. 2023;142: 107249. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107249>
- Klevtsova R. F., Bazarova Zh. G., Glinskaya L. A., ... Fedorov K. N. Synthesis of ternary potassium, magnesium, and zirconium molybdates. The crystal structure of $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. *Journal of Structural Chemistry*. 1994;35: 286–290. <https://doi.org/10.1007/BF02578278>
- Klevtsova R. F., Bazarova Zh. G., Glinskaya L. A., Bazarov B. G., Fedorov K. N., Klevtsov P. V. Crystal structure investigation of ternary molybdate $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. *J Struct Chem*. 1995;36: 813–817. <https://doi.org/10.1007/BF02579674>
- Klevtsova R. F., Bazarov B. G., Glinskaya L. A., ... Bazarova Zh. G. Synthesis and X-ray study of single crystals of $K_5(Cd_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ triple molybdate. *J Struct Chem*. 2002;43: 939–943. <https://doi.org/10.1023/A:1023686325616>
- Grossman V. G., Molokeev M. S., Bazarova J. G., Bazarov B. G. High ionic conductivity of $K_xTl_{5-x}(Mg_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions. *Solid State Sciences*. 2022;134: 107027. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.107027>
- Bazarov B. G., Klevtsova R. F., Sarapulova A. E., Fedorov K. N., Glinskaya L. A., Bazarova Zh. G. Synthesis and crystal structure of ternary molybdate compound

$K_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$. *Journal of Structural Chemistry*. 2005;46: 756–760. <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0197-8>

26. Bazarov B. G., Sarapulova A. E., Klevtsova R. F., Glinskaya L. A., Fedorov K. N., Bazarova Zh. G. Synthesis, structure and vibration spectra of the triple molybdates $Tl_5A_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, A = Ca, Sr, Ba, Pb. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;448 (1–2): 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.086>

27. Aksenov S. M., Pavlova E. T., Popova N. N., Tsyrenova G. D., Lazoryak B. I. Stoichiometry and topological features of triple molybdates $A_xB_yC_z(MoO_4)_n$ with the heteropolyhedral open MT-frameworks: synthesis, crystal structure of $Rb_5\{Hf_{1.5}Co_{0.5}(MoO_4)_6\}$, and comparative crystal chemistry. *Solid State Sciences*. 2024;151: 107525. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107525>

28. Ковтунец Е. В., Тушинова Ю. Л., Логвинова А. В., Базарова Ц. Т., Базаров Б. Г. Термическое расширение тройного молибдата $K_5[Mn_{0.5}Zr_{1.5}](MoO_4)_6$. *Вестник ВСГУТУ*. 2024;3(94): 90–97. https://doi.org/10.53980/24131997_2024_3_90

29. Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Тушинова Ю. Л., Логвинова А. В., Базарова Ц. Т., Базаров Б. Г. Термическое расширение и ионная проводимость $K_5Pb_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2024;14(4): 444–452. <https://doi.org/10.21285/achb.939>

30. ICDD PDF-2 Database, Cards № 01-072-0735, 01-073-0488, 01-077-0699, 01-083-2240.

31. Coelho A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*. 2018;51: 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>

32. Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (THETATOTENSOR - TTT). *Физика и химия стекла*. 2013;39(3): 505–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19106793>

33. Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Пасечнюк Н. П. Кристаллическая структура бинарных молибдатов $K_8Zr(MoO_4)_6$ и $K_8Hf(MoO_4)_6$. *Кристаллография*. 1977;22: 1191–1195.

34. Fomichev V. V., Poloznikova M. E., Kondratov O. I. Structural features and spectroscopic and energy characteristics of alkali metal molybdates and tungstates. *Russian Chemical Reviews* 1992;61(9): 877–888. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001004>

35. Петрушина М. Ю., Коренев С. В., Дедова Е. С., Губанов А. И. Материалы AM_2O_8 (A = Zr, Hf; M = W, Mo) с отрицательным тепловым расширением. *Журнал структурной химии*. 2020;61(11): 1749–1776. https://doi.org/10.26902/JSC_id63209

36. Петьков В. И., Шипилов А. С., Суханов М. В. Тепловое расширение $MZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V). *Неорганические материалы*. 2015;51(11): 1163–1169. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100127>

Информация об авторах

Ковтунец Евгений Викторович, к. ф.-м. н., н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>

kovtunets@binm.ru

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

<https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>

spiridonova@binm.ru

Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>

tushinova@binm.ru

Базарова Цырендыжит Тушиновна, к. х. н., ведущий инженер лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9697-6320>

basst@list.ru

Логвинова Александра Владимировна, инженер лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>

logvinova_alexandra@bk.ru

Базаров Баур Гармаевич, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>

bazbg@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13015>

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамического материала на основе модифицированного цирконата-титаната свинца

Л. Н. Коротков, Н. А. Толстых, И. И. Попов[✉], А. И. Бочаров, М. А. Каширин

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

Аннотация

Цель статьи: Синтезирован новый высокоэнтропийный сегнетоэлектрический материал $0.9\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, который при комнатной температуре имеет тетрагональную перовскитоподобную кристаллическую решетку и характеризуется высокой электромеханической добротностью.

Экспериментальная часть: В интервале температур 20 – 500 °С на частотах 0.5 – 500 кГц изучены его диэлектрические свойства. Выявлено заметное снижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_m) и его размытие по сравнению с базовым составом $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

Выводы: Анализ совокупности экспериментальных данных говорит в пользу того, что исследованный материал является «промежуточным звеном» между обычными и релаксорными сегнетоэлектриками.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сегнетоэлектрики, электромеханическая добротность, диэлектрическая проницаемость, размытый фазовый переход, диэлектрическая релаксация

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-22-20054.

Для цитирования: Коротков Л. Н., Толстых Н. А., Попов И. И., Бочаров А. И., Каширин М. А. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамического материала на основе модифицированного цирконата-титаната свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 391–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13015>

For citation: Korotkov L. N., Tolstykh N. A., Popov I. I., Bocharov A. I., Kashirin M. A. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic material based on modified lead zirconate titanate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 391–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13015>

✉ Попов Иван Иванович, e-mail: porovich_vano@mail.ru

© Коротков Л. Н., Толстых Н. А., Попов И. И., Бочаров А. И., Каширин М. А., 2025



1. Введение

Для создания ряда электронных приборов (пьезоэлектрических резонаторов, фильтров) требуются материалы с высокой электромеханической добротностью. Их производят на основе сегнетоэлектрических керамик с однородной мелкозернистой структурой, обладающих незначительной диссипацией упругой и электрической энергии в широком диапазоне частот. Несмотря на то, что в настоящее время существует достаточно широкий спектр высокодобротных пьезоэлектрических материалов, исследования, направленные на улучшение их технических характеристик, продолжаются.

В последние годы заметно возрос интерес исследователей к так называемым высокоэнтروпийным материалам и, в частности, к высокоэнтропийным сегнетоэлектрикам [1]. Эти материалы отличаются тем, что в их кристаллической решетке определенное положение могут случайным образом занимать различные ионы, отличающиеся ионным радиусом и зарядовым состоянием. Например, в исследуемом в данной работе твердом растворе со структурой перовскита $0.9\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ подрешетку “А” случайным образом занимают катионы Pb^{2+} и Sr^{2+} , а подрешетку “В” – катионы Zr^{4+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Nb^{5+} , Mn^{2+} , Sb^{5+} . Высокая конфигурационная энтропия может приводить к следующим эффектам [1]: стабилизировать новые материалы, вызывать значительные искажения решетки, предотвращать укрупнение зерен и т. д. Благодаря своим уникальным физическим свойствам высокоэнтропийные сегнетоэлектрические материалы широко используются в устройствах накопления энергии [2, 3], электронных запоминающих устройствах [1] и пьезоэлектрических преобразователях [4–7].

Было показано [7], что введение нескольких катионов с разной валентностью и ионными радиусами может понизить локальную кристаллографическую симметрию и, таким образом, увеличить разориентацию вектора поляризации относительно осей кристалла. Высокоэнтропийная кристаллическая структура может демонстрировать так называемую гибкую поляризацию, когда нарушаются ограничения кристаллографической симметрии, и становится возможным некоторое вращение поляризации относительно «разрешенных» направлений под действием электрического поля. Несмотря на то, что в настоящее время существует достаточно широкий

спектр высокоэнтропийных пьезоэлектрических керамик [4–7], включая керамики, отличающиеся высокой электромеханической добротностью, подробного анализа диэлектрических свойств в окрестностях сегнетоэлектрического фазового перехода не проводилось.

В связи с этим целью данной работы стали синтез и исследование диэлектрического отклика нового высокоэнтропийного сегнетоэлектрического керамического материала в окрестностях сегнетоэлектрического фазового перехода и изучение его пьезоэлектрических свойств.

2. Экспериментальная часть

В качестве прототипов синтезированного в данной работе материала были выбраны высокоэнтропийные сегнетоэлектрические керамики: PMZN–PZT [4], PZTM [5] и PZT–PMS–PZN [6], обладающие высокой электромеханической добротностью. Синтезированное соединение имеет общую формулу $0.9\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.1 \text{ мол. \% CeO}_2$ (PSZT–PZN–PMS). Как видно из общей формулы, основным компонентом изучаемой керамики является твердый раствор цирконата – титаната свинца, состав которого соответствует морфотропной фазовой границе. Для предотвращения роста зерен добавлялся диоксид церия, локализуемый преимущественно на границах зерен [8].

Исследуемые образцы были получены по стандартной двухстадийной керамической технологии. Для синтеза в качестве исходных компонентов использовались порошки PbO , ZrO_2 , TiO_2 , MnO_2 , MgO , Nb_2O_5 , ZnO , Sb_2O_3 , SrCO_3 , взятые в заданном стехиометрическом соотношении. Синтез материала проводили при температуре 850°C . Порошок синтезированного материала растирали в ступке в растворе поливинилового спирта до полного высыхания спиртового раствора. Спекание образцов проводилось в атмосфере воздуха при температуре 1100°C .

Рентгенофазовый анализ (рис. 1), проведенный с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser, излучение $\text{CuK}\alpha$, показал, что полученные образцы имеют слегка искаженную тетрагональную решетку перовскита $P4mm$ с параметрами $a \approx 4.068 \text{ \AA}$ и $c \approx 4.086 \text{ \AA}$. Наряду с тетрагональной фазой в незначительном объеме присутствует еще одна фаза, структуру которой определить не удалось.

Образцы, приготовленные для изучения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств,

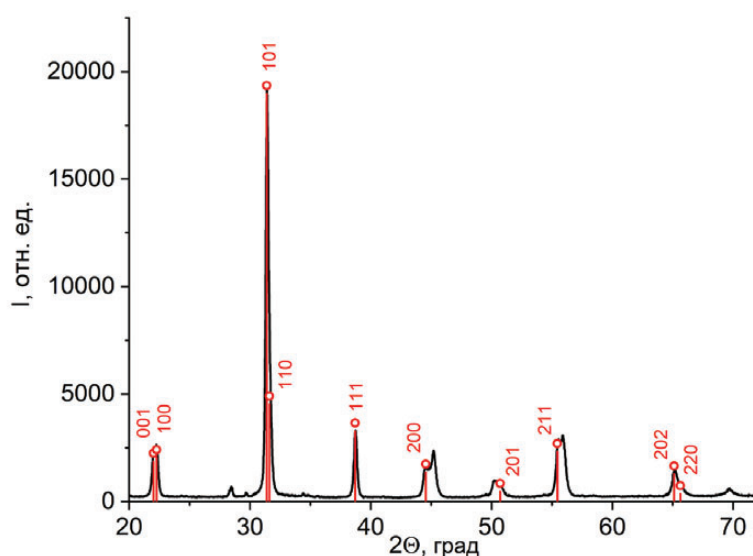


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исследуемого материала

имели форму диска диаметром 11 мм и толщиной 1 мм. На плоские поверхности образцов наносилась серебряная токопроводящая паста с последующей сушкой и обжигом при температуре 770 °С. Диэлектрические измерения проводились с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 500 Гц – 500 кГц в диапазоне температур 20–500 °С в ходе медленного нагрева (охлаждения) образца со скоростью около 2 °С/мин. Контроль температуры осуществляли с помощью алюмель-хромелевой термопары с погрешностью, не превышающей ± 0.5 °С.

Образцы, приготовленные для измерения пьезоэлектрического отклика, предварительно были поляризованы при температуре 120 °С в постоянном электрическом поле 3 кВ/мм в течение 30 минут. Пьезоэлектрический модуль d_{31} , коэффициент электромеханической связи K_p и механическую добротность Q_m измеряли при комнатной температуре методом «резонанса – антирезонанса», изложенным в [9].

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3. Морфология скола образца представлена на рис. 2. Видно, что материал имеет однородную микроструктуру с размерами зерен около 2 мкм.

3. Результаты и обсуждение

Исследования пьезоэлектрических свойств материала показали, что при $T \approx 23$ °С он обладает относительно высокой механической добротностью $Q_m \approx 1095$. Коэффициент электро-механической связи $K_p \approx 0.29$ и пьезоэлектриче-

ский модуль $d_{31} \approx 55$ пКл/Н имеют сравнительно невысокие значения, что характерно для сегнетожесткой керамики, обладающей повышенной электро-механической добротностью [9].

Обсудим диэлектрические свойства синтезированного материала, которые в значительной степени обуславливают его пьезоэлектрическую активность. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ'), полученные

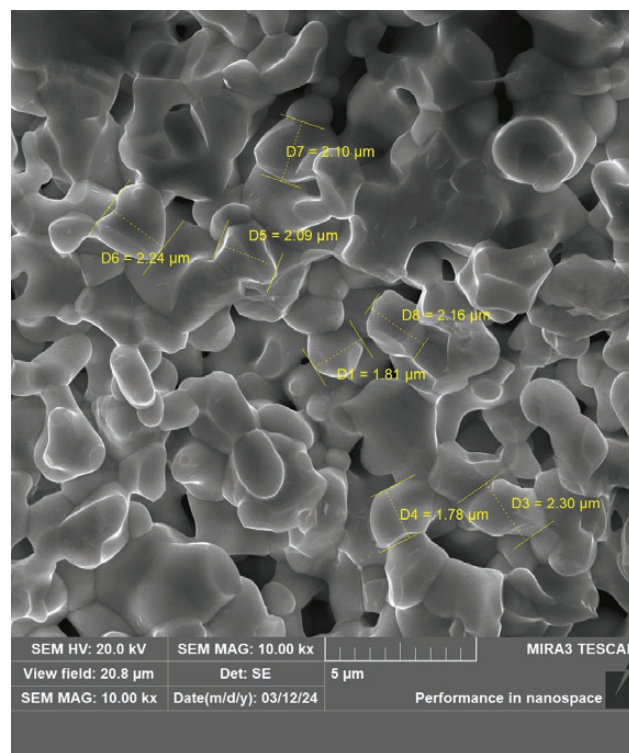


Рис. 2. РЭМ-изображение спеченной керамики

при нагреве неполяризованного образца, проходят через почти симметричный максимум в окрестности температуры $T_{mh} \approx 260$ °С (рис. 3). Эта температура заметно ниже, чем в базовом составе $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, где она составляет около 320 °С [9].

На кривой охлаждения максимум ϵ' наблюдается при температуре $T_{mc} \approx 257$ °С (вставка справа на рис. 3). Наличие температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости в исследуемом материале свидетельствует о том, что он претерпевает фазовый переход первого рода.

Заметим, однако, что обнаруженный температурный гистерезис ϵ' отличается от характерного гистерезиса диэлектрической проницаемости, наблюдаемого для канонических сегнетоэлектриков, таких, например, как $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и других, в которых гистерезисные явления локализованы в области фазового перехода и в полярной фазе [9, 10]. При этом $\epsilon'(T_{mh}) < \epsilon'(T_{mc})$. В рассматриваемом случае гистерезис ϵ' распространяется более чем на 50 °С в параэлектрическую фазу. При этом $\epsilon'(T_{mh}) > \epsilon'(T_{mc})$.

Дальнейший анализ экспериментальных данных показал, что в окрестности фазового перехода зависимости $\epsilon'(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейсса [10]:

$$\epsilon'(T) = \epsilon_{\infty} + \frac{C_1}{T - \theta_1}, \text{ при } T > T_m \quad (1a)$$

и

$$\epsilon'(T) = \epsilon_{\infty} + \frac{C_2}{\theta_2 - T}, \text{ при } T < T_m. \quad (1b)$$

Здесь ϵ_{∞} – не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, C_i – константа Кюри–Вейсса, θ_i – температура Кюри–Вейсса.

Линейные зависимости $1/\epsilon'(T)$, представленные на рис. 4а, подтверждают применимость соотношений (1а) и (1б) для описания температурных зависимостей диэлектрической проницаемости как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах. Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов законом Кюри–Вейсса была достигнута при следующих

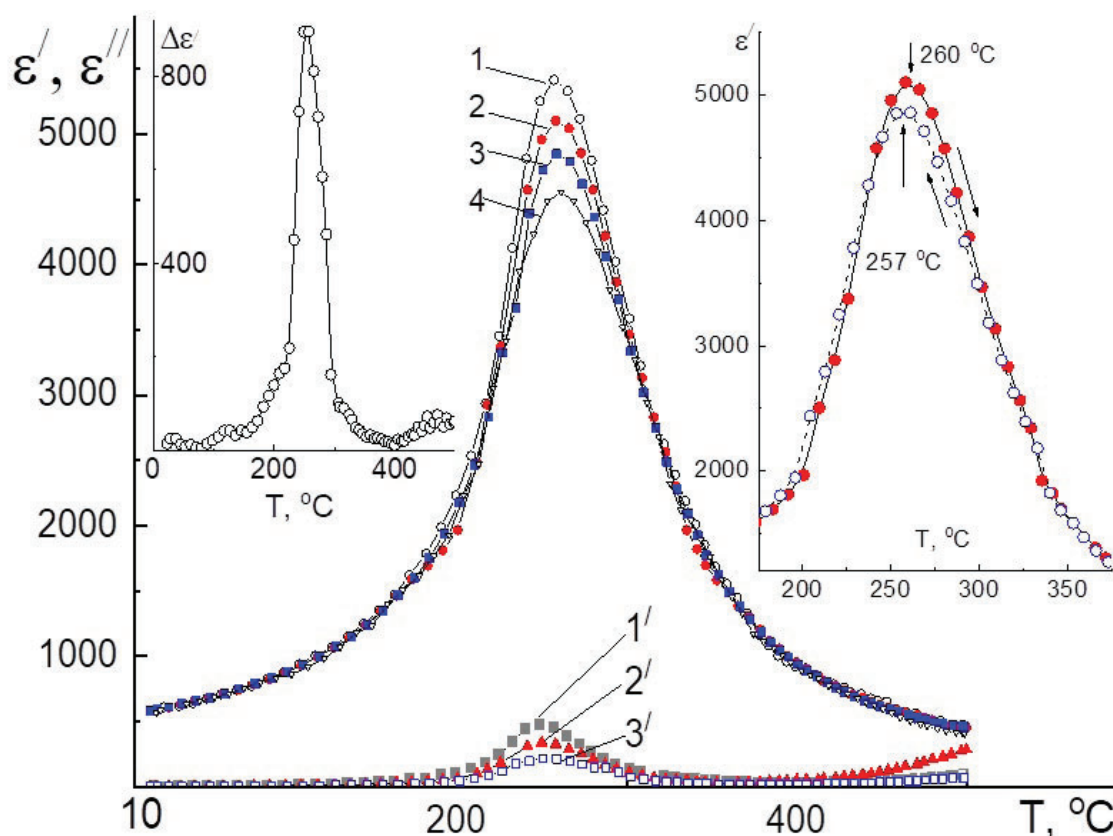


Рис. 3. Температурные зависимости действительной (1–4) и мнимой (1'–3') компонент диэлектрической проницаемости, полученные на частотах 0.5 (1 и 1'), 2 (2 и 2'), 10 (3 и 3') и 500 (4) кГц в ходе нагрева образца. На вставке слева показана зависимость $\Delta\epsilon'(T)$. На вставке справа показаны зависимости $\epsilon'(T)$, полученные при нагреве и охлаждении образца на частоте 2 кГц

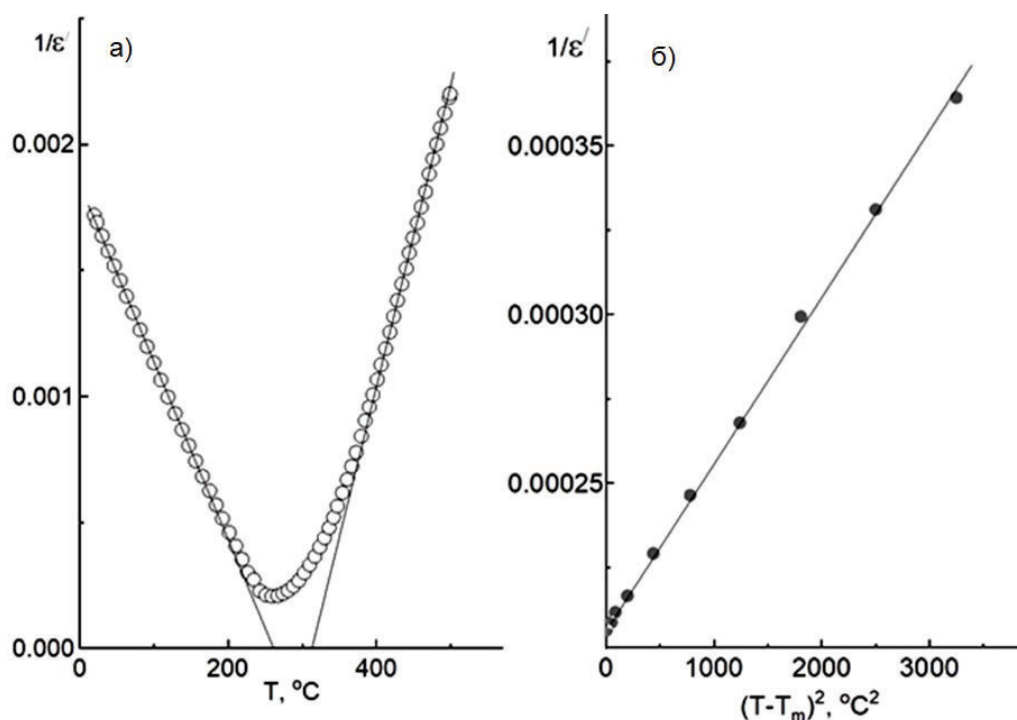


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, построенные в координатах $1/\epsilon'(T)$ (а) и в координатах $1/\epsilon'(T-T_m)^2$ (б)

значениях параметров: $C_1 \approx 86555$ К, $\theta_1 \approx 310$ °С, $C_2 \approx 146263$ К, $\theta_2 \approx 260$ °С. Значения констант C_1 и C_2 имеют порядок величины $\sim 10^5$ К, что характерно для сегнетоэлектрического фазового перехода типа смещения.

Отметим, что в исследуемом материале температура $\theta_1 \approx 310$ °С выше $T_{mh} \approx 260$ °С, а отношение констант $C_1/C_2 \approx 0.59$, что противоречит предсказаниям феноменологической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода [10], согласно которой $C_1/C_2 \approx 4$, а $\theta_1 < T_m$. Вероятно, это связано с высокой степенью размытия фазового перехода. Действительно, сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом характеризуются колоколообразным максимумом диэлектрической проницаемости [10] и выполнением неравенства $\theta_1 \geq T_m$. Интересно отметить, что в рассматриваемом случае θ_1 незначительно отличается от температуры Кюри базового состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

Изучение причин размытия фазового перехода является одним из основных направлений в исследованиях неупорядоченных сегнетоэлектриков. В настоящее время известен ряд моделей, объясняющих это явление [10–14]. Наиболее очевидной является модель, предложенная В. А. Исуповым и Г. А. Смоленским, в которой размытие сегнетоэлектрического фазового перехода связывают с флуктуациями состава [10].

В следствие микроскопической неоднородности материала фазовое превращение в разных микрообластях кристалла происходит при разных температурах, что сопровождается уширением максимума ϵ' . Согласно флуктуационной модели температурная зависимость диэлектрической проницаемости вблизи T_m определяется выражением [10]:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{\epsilon'_m} + \frac{(T_m - T)^2}{2\epsilon'_m \sigma^2}, \quad (2)$$

где ϵ'_m – значение диэлектрической проницаемости при температуре T_m , σ – параметр размытия перехода, имеющий смысл среднеквадратичного отклонения локальной температуры Кюри. Согласно выражению (2) зависимость $1/\epsilon'(T - T_m)^2$ должна быть линейной, что действительно наблюдается в интервале температур $T_m \leq T \leq T_d$ (рис. 4б). Здесь T_d – температура Бернса, при которой зависимость $\epsilon'(T)$ начинает отклоняться от закона Кюри-Вейсса при охлаждении из параэлектрической фазы. Оценка зависимости $\epsilon'(T)$, сделанная с помощью выражения (2), дала значения $\sigma \approx 64$ °С и $T_d \approx 400$ °С.

Характерной особенностью сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом является сильная дисперсия диэлектрической проницаемости в окрестности T_m и зависимость тем-

пературы T_m от частоты измерительного поля. Исследования диэлектрического отклика на разных частотах выявили сильную дисперсию ε' (рис. 3), глубина которой определялась как $\Delta\varepsilon' \approx \varepsilon'(500 \text{ Гц}) - \varepsilon'(500 \text{ кГц})$. Было обнаружено, что максимум $\Delta\varepsilon'$ наблюдается в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре приблизительно на 7°C ниже T_m . Ширина зависимости $\Delta\varepsilon'(T)$ на полувысоте составляет около 55°C , что близко по величине к параметру размытия $\sigma \approx 64^\circ\text{C}$. Это позволяет предположить, что экспериментально наблюдаемая дисперсия ε' может быть обусловлена динамикой полярных микрообластей в духе подходов, предложенных для релаксорных сегнетоэлектриков [10, 11, 13, 14].

Выше T_m значение $\Delta\varepsilon'$ быстро уменьшается по мере приближения к температуре Бернса $T_d \approx 400^\circ\text{C}$, где достигает минимума. При $T > T_d$ наблюдается рост $\Delta\varepsilon'$, связанный, по-видимому, с увеличением электропроводности. Малая глубина дисперсии диэлектрической проницаемости при температурах значительно ниже T_m , свидетельствует о низкой подвижности границ сегнетоэлектрических доменов.

Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon''$ несколько ниже T_m , проходит через максимум (рис. 3), который смещается в сторону высоких температур с ростом частоты измерения, как и в случае релаксорных сегнетоэлектриков. Однако, в отличие от последних, максимум ε'' заметно уменьшается с ростом частоты измерительного поля f .

Температурная зависимость характерного времени диэлектрической релаксации вблизи T_m , определяемая по частотному сдвигу максимума ε'' , была аппроксимирована как законом Аррениуса, так и эмпирическим соотношением Фогеля–Фулчера–Таммана [15], однако в обоих случаях полученные значения параметров (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) выходят за рамки физически обоснованных значений.

Таким образом, наблюдаемая диэлектрическая релаксация требует дальнейшего изучения. Однако можно предположить, что экспериментально наблюдаемая дисперсия диэлектрического отклика вблизи T_m обусловлена несколькими механизмами диэлектрической релаксации, аналогично случаю, рассмотренному в [16].

4. Выводы

Синтезирована сегнетожесткая высокоэнтропийная керамика $0.9\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 + 0.1 \text{ мол. \% CeO}_2$, обладающая сравнительно высокой электромеханической добротностью $Q_m \approx 1095$. Установлено, что введение комплексных добавок $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ в твердый раствор на основе базового состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ приводит к заметному снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_m) и его размытию. При циклическом изменении температуры в окрестностях T_m наблюдается аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости, распространяющийся как в сегнетоэлектрическую, так и в параэлектрическую фазы.

Вблизи T_m зависимости $\varepsilon'(T)$ удовлетворительно описываются так называемым квадратичным законом Кюри–Вейсса с параметром размытия фазового перехода $\sigma \approx 64^\circ\text{C}$. Анализ дисперсии диэлектрического отклика показал, что глубина дисперсии $\Delta\varepsilon'$ достигает наибольших значений вблизи максимума диэлектрической проницаемости в интервале температур порядка σ . Характер дисперсии ε' и ε'' вблизи T_m качественно отличается от того, что наблюдается для релаксорных сегнетоэлектриков и, по-видимому, обусловлен действием нескольких механизмов.

По совокупности полученных результатов можно утверждать, что исследуемый материал является «промежуточным звеном» между обычными и релаксорными сегнетоэлектриками. Его состав можно рассматривать как базовый для разработки пьезокерамик с повышенной электромеханической добротностью.

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. Yang B., Liu Y., Lan S., ... Lin Y. H. High-entropy design for dielectric materials: status, challenges, and beyond. *Journal of Applied Physics*. 2023;133(11): 110904. <https://doi.org/10.1063/5.0138877>

2. Palneedi H., Peddigari M., Hwang G. T., Jeong D. Y., Ryu J. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook. *Advanced Functional Materials*. 2018;28(42): 1803665. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803665>
3. Zhou S., Pu Y., Zhang X., ... Wang D. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide. *Chemical Engineering Journal*. 2022;427(1): 131684. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131684>
4. Hou Y. D., Zhu M. K., Tian C. S., Yan H. Structure and electrical properties of PMZN–PZT quaternary. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004;116(3): 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.05.012>
5. He L. X., Li, C. E. Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate. *Journal of Materials Science*. 2000;35(1): 2477–2480. <https://doi.org/10.1023/A:1004717702149>
6. Li H., Yang Z., Wei L., Chang Y. Effect of ZnO addition on the sintering and electrical properties of (Mn,W)-doped PZT–PMS–PZN ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2009;44(3): 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.024>
7. Liu Y., Yang J., Deng S., ... Chen J. Flexible polarization configuration in high-entropy piezoelectrics with high performance. *Acta Materialia*. 2022;236(1): 118115. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118115>
8. Tu L. L., Jin Y. Y., Han M. Z. Piezoelectric ceramic transformer. *Ferroelectrics*. 1980;28(1): 403–406. <https://doi.org/10.1080/00150198008227120>
9. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. *Пьезоэлектрическая керамика*. Перевод с англ. М. М. Богачихина [и др.]; Под ред. д-ра физ.-мат. наук Л. А. Шувалова. М.: Мир, 1974. 288 с.
10. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л.: Наука, 1971. 476 с.
11. Bokov A. A. Recent advanced in diffuse ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics*. 1992;131(1): 49–55. <https://doi.org/10.1080/00150199208223391>
12. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics: an overview. *Ferroelectrics*. 1994;151(1): 305–320. <https://doi.org/10.1080/00150199408244755>
13. Glinchuk M. D., Farhi R. A random field theory-based model for ferroelectric relaxors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996;8(37): 6985–6996. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/37/019>
14. Pirc R., Blinc R. Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*. 1999;60(19): 13470–13478. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13470>
15. Feltz A. *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*. Berlin: Akademie – Verlag; 1983. 480 p. <https://doi.org/10.1515/9783112611463> (In German)
16. Коротков Л. Н., Рогова С. П., Павлова Н. Г. Диэлектрические свойства твердых растворов $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3 \cdot 0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3] - x\text{SrTiO}_3$ в окрестностях фазовых переходов. *Журнал технической физики*. 1999;69(3): 35–38. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35999>

Информация об авторах

Коротков Леонид Николаевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5350-5841>
l_korotkov@mail.ru

Толстых Никита Александрович, к. ф.-м. н., заведующий научно-образовательной лабораторией «Функциональные материалы», Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5994-9331>
mad_nik@bk.ru

Попов Иван Иванович, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1183-0662>
porovich_vano@mail.ru

Бочаров Алексей Игоревич, ведущий инженер БНОЦ «Физика и техника термоэлектрических явлений», Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4812-9586>
lekha.bocharoff@yandex.ru

Каширин Максим Александрович, инженер научно-образовательной лаборатории «Функциональные материалы», Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0150-0317>
mnitro@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена после рецензирования 07.10.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.2; 539.4

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

Механические свойства пленок системы Li-Nb-O

А. В. Костюченко¹✉, Е. К. Белоногов^{1,2}, В. М. Иевлев^{1,2,3}, А. Е. Никонов¹,
Е. А. Осипов¹, П. А. Осипов¹

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

³ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Дать количественную оценку твердости, упругости, пластичности и определить влияние на эти параметры структуры и субструктуры пленок системы Li-Nb-O.

Экспериментальная часть: Пленки системы Li-Nb-O толщиной ~ 0.8 мкм выращивали на ненагретых подложках (оксидированные пластины монокристаллического кремния (слой SiO₂ ~0.4 мкм), монокристаллы ниобата лития ориентации (0001)) в процессе ионно-лучевого распыления мишени из ниобата лития. Термический отжиг пленок Li-Nb-O на подложках проводили на воздухе в течение 10 мин. (до завершения процесса кристаллизации) при температурах: 550, 650, 700, 750, 800 и 850 °С. Охлаждение гетероструктур пленка-подложка проводили с печью. Фазовый состав пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и дифракции быстрых электронов. Субструктуру исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии ультратонких срезов образцов. Морфологию поверхности исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Механические свойства (твердость, модуль упругости) определяли по результатам наноиндентирования.

Выводы: Установлено, что термический отжиг в кислородосодержащей среде при температуре 750°C вызывает кристаллизацию квазиаморфных пленок Li-Nb-O и синтез однофазных пленок LN с параметрами решетки, наиболее близкими решетке монокристаллического LN стехиометрического состава. Наиболее вероятны следующие механизмы необратимой деформации пленок LN: хрупкое разрушение, пластическая деформация кристаллитов и межзеренное проскальзывание. Пленки LN, синтезированные при температуре 650-750°C, наиболее склонны к хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение наступает при нарастании в пленках макронапряжений, возникающих из-за разных коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Трещиностойкость пленок существенно возрастает при использовании подложки с близким к пленке коэффициентом термического расширения. Твердость нано- и монокристаллических пленок LN всегда выше твердости квазиаморфных пленок системы Li-Nb-O. Снижение твердости пленок, синтезированных при высокой температуре отжига, обусловлено уменьшением концентрации точечных дефектов и увеличением размеров кристаллитов.

Ключевые слова: пленка, ниобат лития, термическая обработка, кристаллизация, структура, морфология поверхности, наноиндентирование, твердость, растрескивание

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ в рамках научного проекта № 24-22-20046.

✉ Костюченко Александр Викторович, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

© Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Никонов А. Е., Осипов Е. А., Осипов П. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Благодарности: Исследования методом сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Базового научно-образовательного центра «Физики и техники термоэлектрических явлений» Воронежского государственного технического университета.

Для цитирования: Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Никонов А. Е., Осипов Е. А., Осипов П. А. Механические свойства пленок системы Li-Nb-O. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 398–408. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

For citation: Kostyuchenko A. V., Belonogov E. K., Ievlev V. M., Nikonov A. E., Osipov E. A., Osipov P. A. Mechanical properties of Li-Nb-O films. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 398–408. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

1. Введение

Для реализации потенциальных возможностей применения тонких пленок ниобата лития (LN, LiNbO_3) в качестве функционального материала в устройствах оптоэлектроники [1], акустоэлектроники [2] и элементах памяти [3] необходимо развивать представления о механизме деформации, механических свойствах и перспективах приближения функциональных параметров тонких пленок к монокристаллическому LN. Упругие свойства, твердость, пластичность, морфология поверхности, макро- и микронапряжения приповерхностного слоя пленки LN существенно влияют на электропроводность, скорость звука, затухание акустических волн [4, 5], эффективность электромеханического преобразования и оптического пропускания [6, 7]. Существует большое количество работ, посвященных закономерностям процессов наращивания пленок LN на подложки, а также структурным и субструктурным превращениям в пленках LN в результате различных воздействий, в частности, термической обработки [8, 9, 10]. Имеется ряд работ, посвященных исследованию механических свойств монокристаллов LN. Так в работе [11] по результатам наноиндентирования установлено, что твердость (H) и модуль упругости (E) монокристаллических пластин LN составляют, соответственно, ~ 12 и 194 ГПа для X-среза, 13 и 211 ГПа для Z-среза. В работах [12, 13] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведено наблюдение дислокаций в монокристаллах LN, деформированных при высокой температуре, показан дислокационный механизм пластической деформации LN. Существуют отдельные работы, касающиеся влияния термических напряжений на структуру и субструктуру пленок LN. В частности, дислокационный механизм релаксации макронапряжений в эпитаксиальных гетеросистемах с большим несоответствием состава, структуры и термическими напряжениями, возникающими из-за разной величины коэффициентов те-

плового расширения, установили авторы [14] и [15]. В [16] рассмотрено изменение параметров решетки эпитаксиальных пленок LN на сапфире в результате термических напряжений. В то же время практически отсутствуют данные о зависимости механических свойств (твердости, модуля упругости, вклада упругой и пластической составляющей в деформацию) пленок системы Li-Nb-O от структуры, фазового состава и субструктуры; отсутствуют системные данные, необходимые для выявления механизма релаксации напряжений в пленках системы Li-Nb-O, возникающих в процессах синтеза и последующей термической обработки.

Цель настоящей работы – дать количественную оценку твердости, упругости, пластичности и определить влияние на эти параметры структуры и субструктуры пленок системы Li-Nb-O.

2. Экспериментальная часть

Пленки системы Li-Nb-O толщиной ~ 0.8 мкм выращивали на ненагретых подложках (оксидированные пластины монокристаллического кремния (слой $\text{SiO}_2 \sim 0.4$ мкм) и монокристаллы ниобата лития ориентации (0001)) в процессе ионно-лучевого распыления мишени из ниобата лития. Режим распыления: рабочий газ – аргон; ток ионного пучка 90 мА; напряжение на электродах ионного источника 2.2 кВ; компенсаторная система устраняет экранирующий потенциал на подложке. Расстояние от мишени до подложки в процессе напыления составляло 10 см.

Термический отжиг (ТО) гетероструктур Li-Nb-O/ SiO_2 /Si проводили на воздухе в коаксиальной печи в течение 10 мин (до завершения процесса кристаллизации) при температурах: 550 , 650 , 700 , 750 , 800 и 850 °C. Загрузку образцов производили в нагретую печь. Охлаждение гетероструктур проводили в печи. Скорость охлаждения составляла 300 град/ч.

Фазовый состав пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (РД) на дифрактометре Bruker D2 Phaser (излучение медной трубки) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ)

на электронографе ЭГ-100М. Субструктуру исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей ПЭМ (ВРПЭМ, Tescan G² 30ST) ультратонких срезов образцов, подготовленных методом ионного утонения на установке Quanta 3D. Морфологию поверхности исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Teskan Mira) в режиме топологического контраста и атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver47). Механические свойства – твердость (H), модуль упругости (E) определяли по результатам наноиндентирования (НИ, NanoHardness Tester CSM Instruments) алмазным индентором Берковича в следующих режимах: максимальная нагрузка 10 мН, скорость нагружения 10 мН/мин, разгрузки 15 мН/мин.

3. Результаты и обсуждение

Фазовый состав. По данным РД (рис. 1, дифрактограмма 1) пленки системы Li-Nb-O после осаждения рентгеноаморфные или квазиаморфные в соответствии с терминологией, принятой ранее в [17]. После изохронного отжига (рис. 1, дифрактограммы 2–4) кристаллизуются однофазные пленки LN (рис. 1 кривые 2, 3, 4). Однофазный состав пленок LN сохраняется во всем использованном диапазоне температур кристаллизационного отжига. Профильный анализ (метод Ритвельда) дифракционных пиков РД показал увеличение параметров a и c решетки LN с ростом температуры отжига (табл. 1). Относительное увеличение параметров составляет ~ 0.5 %, что отвечает относительному изменению объема элементарной ячейки кристалличе-

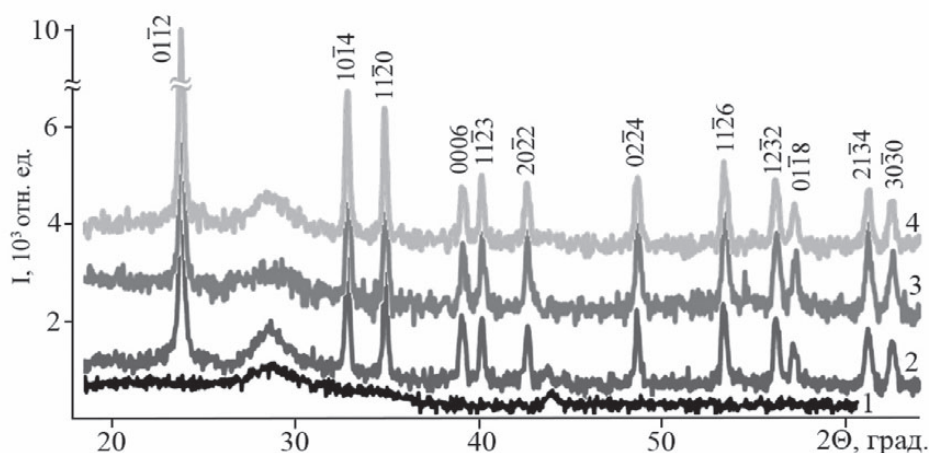


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры Li-Nb-O/SiO₂ до (1) и после отжига при температурах: 550 (2), 750 (3), 850 °C (4)

Таблица 1. Параметры решетки ниобата лития для монокристалла и поликристаллических пленок на поверхности окисленного кремния и монокристалла LN ориентации (0001) после ТО при разных температурах (°C) отжига

Подложка	ТО, °C	a , Å	c , Å	$(V-V_0)/V_0$, %
(001) Si/SiO ₂	550	5.132	13.775	-1.3
	650	5.142	13.805	-0.7
	700	5.144	13.819	-0.5
	750	5.151	13.835	-0.1
	800	5.159	13.842	0.2
	850	5.156	13.843	0.1
(0001) LN	550	5.1316	13.785	-1.2
	650	5.1314	13.795	-1.2
	750	5.1328	13.798	-1.1
	800	5.1362	13.798	-1.0
	850	5.1395	13.799	-0.8

V – текущий объем решетки

V_0 – объем решетки монокристаллического LN [18]

Параметры решетки монокристаллического LN: $a = 5.149$ Å, $c = 13.862$ Å [18]

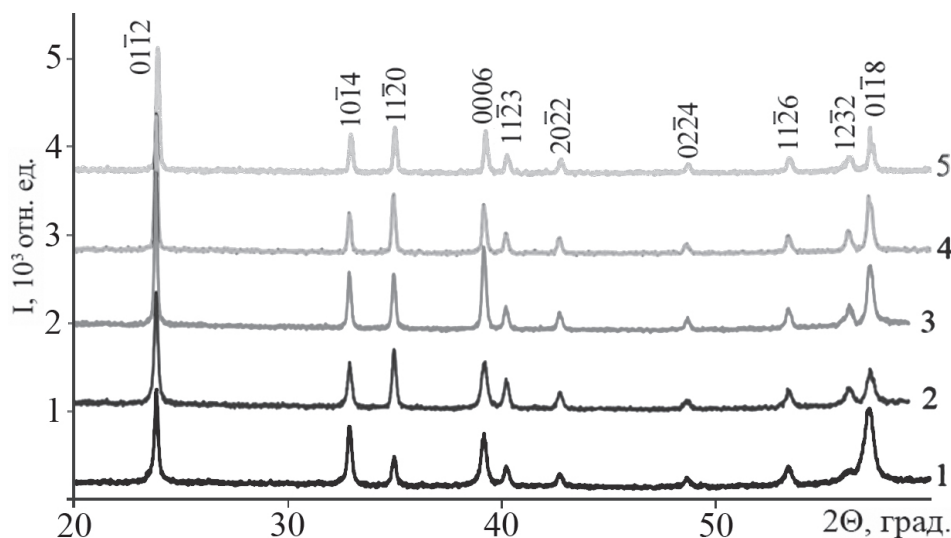
ской решетки на 1.1 % при погрешности метода менее 0.1 %. Значительный рост параметров решетки – результат диффузии кислорода в решетку LN и снижение концентрации кислородных вакансий. Из табл. 1 следует, что после термического отжига при 750 °C и выше объем кристаллической решетки наиболее близок к объему решетки монокристалла LN [18], что указывает на химический состав, наиболее близкий к стехиометрическому LN. Оценка по методу Шеррера средних размеров кристаллитов LN на поверхности окисленного кремния показала их рост от 25 до 75 нм во всем диапазоне температур отжига (табл. 2). Наибольшее увеличение размеров кристаллитов наблюдали при отжиге при температуре 850 °C (с 25 до 75 нм). Наибольшая интенсивность роста кристаллитов (т. е. изменение размера на градус) наблюдали в диапазоне температур от 550 до 650 °C. При фиксированном времени отжига наблюдаемая эволюция структуры пленки с ростом температуры, вероятно, связана с последовательной активацией различных механизмов роста зерен. Так, быстрый рост кристаллитов в диапазоне до 650 °C может быть обусловлен собирательной рекристаллизацией, а дополнительное увеличение их размера при 800 и 850 °C, вероятно, связано с вторичной рекристаллизацией.

Для оценки изменения параметров решетки в условиях минимальных макронапряжений была исследована кристаллическая решетка пленок ниобата лития, полученных на монокристалле LN. На рис. 2 представлены РД пленок, полученных на поверхности (0001) мо-

Таблица 2. средний размер зерен LN после ТО

Температура ТО, °C	550	650	700	750	800	850
Средний размер зерен, нм	24	47	51	54	64	73

нокристалла LN. На дифрактограмме наблюдается полный набор максимумов, соответствующих решетке LN. Наблюдаемая повышенная интенсивность отражения 0006 указывает на формирование аксиальной текстуры <0001> LN. В пленках после ТО при температуре 750 °C интенсивность отражения 0006 максимальна. Дальнейшее повышение температуры ТО приводит к снижению интенсивности отражения. Увеличение степени текстурированности пленок, вероятно, связано с влиянием подложки на селективный рост ориентированных по оси [0001] зерен на стадии собирательной рекристаллизации. На стадии вторичной рекристаллизации удельная доля ориентированных зерен снижается. По данным профильного анализа дифракционных пиков параметры a и c решетки LN с ростом температуры ТО с 550 до 850 °C повышаются на 0.2 %. Как и в случае пленок на поверхности окисленного кремния, рост параметров решетки – результат диффузии кислорода в решетку LN в процессе ТО. Меньшее изменение параметров по сравнению с пленками на окисленном кремнии можно объяснить отсутствием макронапряжений, связанных с различием температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки.

**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры Li-Nb-O/(0001)LN после отжига при температурах: 550 (1), 650 (2), 750 (3), 800 (4) и 850 °C (5)

На рис. 3 представлены ПЭМ изображения и фрагмент ДБЭ ультратонкого среза пленки системы Li-Nb-O до отжига. На ПЭМ изображении (рис. 3а) нет контраста, характерного для областей когерентного рассеяния. На ВРПЭМ изображении (рис. 3б) контраст имеет стохастический характер. На электронограммах, полученных методом ДБЭ от различных областей пленки, всегда есть характерное гало (см. вставку на рис. 3), указывающее на квазиаморфную структуру исходных пленок системы Li-Nb-O. На рис. 4 представлены ПЭМ изображения и фрагмент ДБЭ ультратонкого среза пленки системы Li-Nb-O после отжига при 550 °С. На ПЭМ изображении (рис. 4а) хорошо различимы области когерентного рассеяния – пленка имеет нанокристаллическую структуру, средний размер кристаллитов 40 нм. На ВРПЭМ изображении (рис. 4б) преобладает характерный полосчатый контраст с периодом 0.37 нм, соответствующий периоду атом-

ных плоскостей ($10\bar{1}4$) кристаллической решетки LN. Анализ электронограммы (вставка на рис. 4) также выявил набор межплоскостных расстояний, характерных для решетки LN.

Морфология поверхности. По данным СЭМ увеличение размера морфологических неоднородностей на поверхности пленок в результате повышения температуры ТО коррелирует с изменением размеров кристаллитов, установленным по результатам ПЭМ и РД (рис. 6). Во всех пленках на подложках SiO₂/Si после отжига наблюдаются трещины. Их образование вызвано макронапряжениями – следствием разных температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) пленки и подложки: для кремния ТКЛР составляет 5.1, а для LN от 5 до 15·10⁻⁶ °С⁻¹ в направлениях $[10\bar{1}0]$ и $[0001]$ соответственно. На рис. 5а, б представлены АСМ-изображения поверхности пленок LN на поверхности окисленного кремния после ТО при 550 и 800 °С. Табл. 3

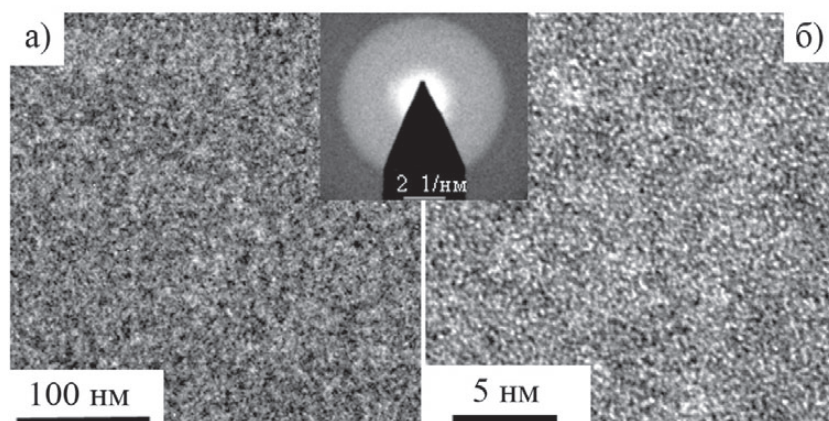


Рис. 3. ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения «cross-section» пленки системы Li-Nb-O после нанесения; на вставке фрагмент ДБЭ

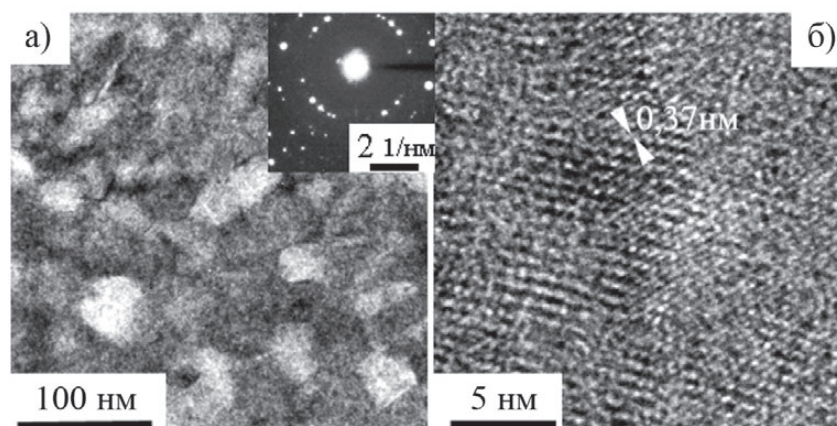


Рис. 4. ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения поперечного среза пленки системы Li-Nb-O после отжига при 550 °С и фрагмент микроэлектронограммы ДБЭ

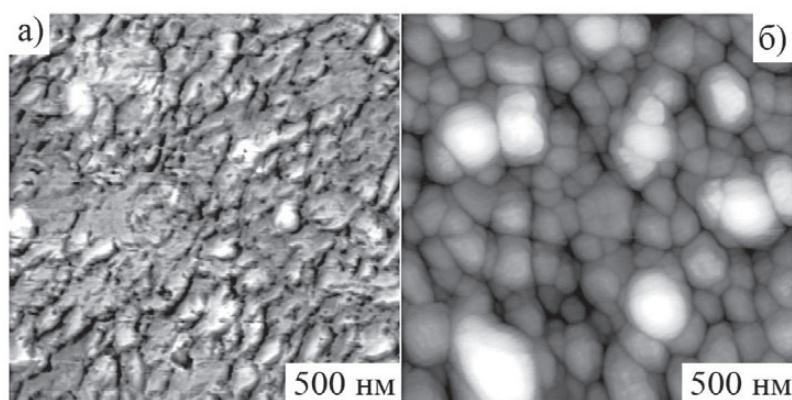


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности пленок, отожженных при 550 (а) и 800 °С (б) на поверхности подложек SiO₂/Si

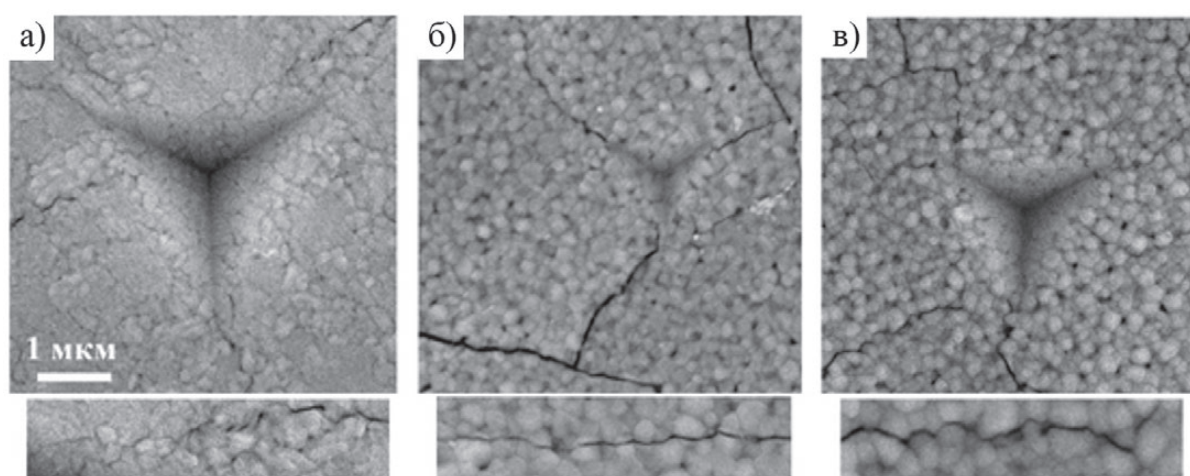


Рис. 6. СЭМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных на SiO₂/Si, отожженных при 550 (а), 750 (б) и 800 °С (в), при нагрузке на индентор 10, 1 и 10 мН соответственно

Таблица 3. Параметры рельефа пленок нитрида лития на поверхности оксидированного кремния до и после термического отжига

Параметры рельефа	б/о	550 °С	750 °С	800 °С
Перепад высот, нм	20	55	110	120
Средняя шероховатость, нм	4	15	20	20

содержит параметры, полученные аппаратными средствами АСМ, характеризующие рельеф поверхности квазиаморфных (Li-Nb-O) и кристаллических пленок LN на поверхности SiO₂/Si. В пленках после отжига при 550 °С (рис. 5а) латеральные размеры неоднородностей рельефа 100 нм и более, а их высота не превышает 50 нм, т. е. рельеф пленки выраженно плоский. После отжига при 800 °С (см. рис. 5б) наиболее вероятные латеральные размеры неоднородностей

~ 150 нм, их высота ~170 нм, а шероховатость 20 нм, следовательно, рельеф пленки отражает дисперсность кристаллитов. Наиболее существенные изменения рельефа наблюдаются с ростом температуры кристаллизации. Развитие рельефа происходит за счет увеличения выступов (можно полагать, кристаллитов). После кристаллизации квазиаморфных пленок их шероховатость резко возрастает. Шероховатость пленок, кристаллизованных при 650–850 °С, практически неизменна (~ 20 нм), а перепад высоты рельефа неизменно выше в пленках, кристаллизованных при более высоких температурах. Т. е. развитие рельефа происходит за счет селективного роста отдельных кристаллитов, но их объемная доля в пленке невелика. Морфологические неоднородности после термического отжига при 550 и 800 °С указывают соответственно на нано- и микрокристаллическую структуру пленок Li-Nb-O.

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения отпечатков индентора, возникших на поверхности пленки на подложках SiO_2/Si в результате приложенных нагрузок. Размеры морфологических неоднородностей рельефа поверхности пленок после термического отжига коррелируют с результатами исследования методом АСМ. Помимо трещин, возникших сразу после термического отжига, после НИ вблизи отпечатков возникают дополнительные трещины (рис. 6). Минимальная величина нагрузки на индентор, которая способна вызвать дополнительное растрескивание пленок, отожженных при 750°C , составляет 1 мН (рис. 6б). Растрескивание пленок, отожженных при иных температурах, наблюдали только при более высоких нагрузках на индентор (> 1 мН). Если нагрузка на индентор > 10 мН, то процесс НИ инициирует растрескивание пленки независимо от температуры отжига (рис. 6а, в). Характер распространения трещин в пленках различен: 1) в пленках после отжига при 550°C трещины распространяются, как правило, по границам зерен; 2) после отжига при 750°C – преимущественно по объему зерен; 3) после 800°C – преимущественно по границам зерен (вставки на рис. 6).

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения отпечатков индентора на пленках на поверхности (0001) монокристалла LN после ТО при 750 и 800°C . Трещины в пленках не наблюдаются. Сравнивая полученный результат с результатом для пленок на оксидированном кремнии, можно утверждать, что природа образования трещин в пленках ниобата лития связана в первую очередь с макронапряжениями, вызванными различием ТКЛР пленки и подложки.

Твердость и упругость. Методом НИ исследованы механические свойства пленок после термического отжига при разных температурах. В табл. 4 представлены результаты измерения твердости (H), модуля Юнга (E) и доли упругой деформации в работе индентирования (η) пленок и монокристалла ниобата лития при нагрузке на индентор до 1 мН. На рис. 8 представлены диаграммы $P-h$ для отожженных пленок и поверхности (0001) монокристалла LN, полученные при НИ, когда нагрузка на индентор возрастает до 10 мН. На диаграммах $P-h$ всех образцов, включая монокристалл, имеются ступени (выделены на рис. 8). При этом с ростом температуры отжига пленок снижается минимальная нагрузка их появления.

По данным [11] твердость и модуль упругости массивного монокристалла LN для X- среза составляют 11.8 и 194 ГПа. Экспериментальные величины твердости и упругих модулей Z-срезом монокристаллов после технологической механической обработки несколько ниже (табл. 4).

Твердость квазиаморфных пленок Li-Nb-O ниже твердости нано- и микрокристаллических пленок LN. С учетом малой вероятности реализации в таких пленках дислокационного механизма пластической деформации и отсутствию в них трещин наиболее вероятный механизм пластической деформации – перемещение элементарных структурных кластеров по механизму, описанному в [19] для керамики и пленок гидроксипатита. Твердость и упругость кристаллических пленок LN на поверхности SiO_2/Si также не достигают величин, характерных монокристаллу. Для пленок наблюдается особенность: снижение твердости пленок, отожженных при температу-

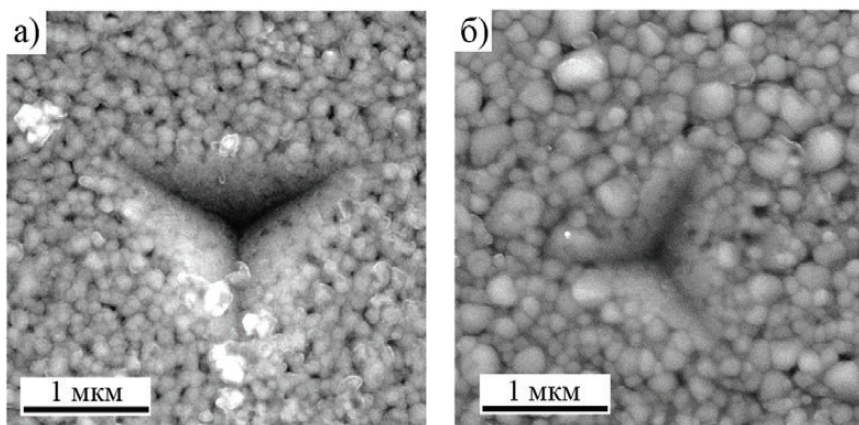
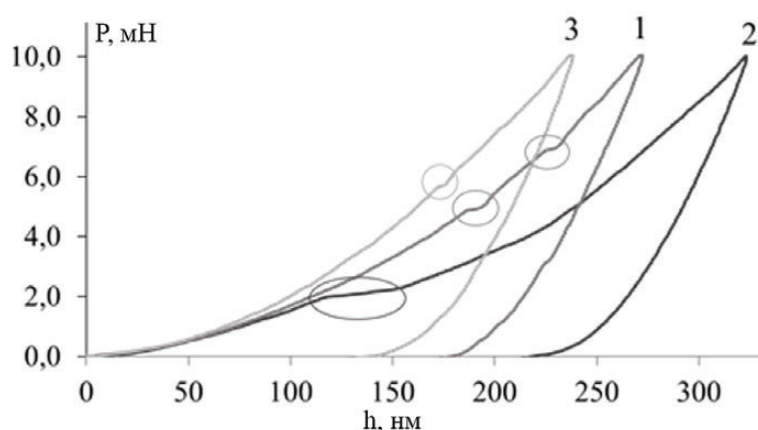


Рис. 7. СЭМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных монокристалле (0001) LN, отожженных при 750 (а) и 800°C (б), при нагрузке на индентор 10 мН

Таблица 4. Механические свойства ниобата лития

Подложка: Si/SiO ₂						
Температура ТО, °С	–	550	650	750	800	850
<i>H</i> , ГПа	4.6	7.4	6.0	6.7	8.1	5.0
<i>E</i> , ГПа	80.8	118.2	119.5	124.0	129.4	112.7
η , %	31	38	34	35	36	30
Подложка: поверхность (0001) монокристалла LN						
Температура ТО, °С	–	550	650	750	800	850
<i>H</i> , ГПа	6.2	10.3	9.3	7.9	7.7	6.9
<i>E</i> , ГПа	115.5	144.5	155.0	154.1	128.3	134.7
η , %	30	48	36	37	42	38
Монокристалл LN (0001)						
<i>H</i> , ГПа	8,5					
<i>E</i> , ГПа	157					
η , %	43					

**Рис. 8.** Диаграммы $P-h$, полученные по результатам индентирования гетероструктуры Li-Nb-O/SiO₂/Si после отжига при 550 (1), 850 °С (2) и поверхности (0001) монокристалла LN (3); нагрузка на индентор 10 мН

ре 650 и 750 °С, по сравнению с пленками, отожженными при 550 °С. С учетом минимальной трещиностойкости таких пленок в напряженном состоянии и транскристаллитного характера их растрескивания можно предположить связь их прочностных свойств со структурной особенностью: наибольшим соответствием параметров решетки монокристаллическому стехиометрическому LN. Такое соответствие обусловлено, вероятно, минимальным среди полученных пленок содержанием точечных дефектов (в первую очередь, кислородных вакансий) внутри кристаллитов. Эта особенность субструктуры приводит к повышенной подвижности дислокаций и внутризеренной пластичности, что в совокупности с минимальным количеством примесей

на границе зерен способствует транскристаллитному характеру распространения трещин. В работе [20] показано, что глубина царапания, при которой не наблюдалось образование трещин в монокристалле ниобата лития, составляла 40 нм. Глубина индентирования того же порядка для наших пленок соответствует нагрузке на индентор 1 мН. Т. е. в пленках, отожженных при 750 °С, условия образования трещин аналогичны монокристаллу. Дальнейшее повышение температуры ТО приводит к насыщению границ избыточным кислородом, ослабляя межзеренные связи и способствуя распространению трещин преимущественно по границам.

Модуль упругости (E) пленок LN на поверхности (0001) монокристалла LN после ТО при

550–750 °С (с наибольшим соответствием параметров решетки монокристаллу) наиболее близок к величине E для монокристалла. Твердость кристаллических пленок на поверхности монокристалла LN максимальна в случае мелкокристаллической структуры, превышая при этом твердость монокристалла, и снижается по мере роста температуры. Наблюдаемая зависимость твердости с учетом отсутствия в пленках макронапряжений характерна для материалов с дислокационным механизмом пластической деформации и соответствует соотношению Холла–Петча [21].

На рис. 9 представлены АСМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных на SiO_2/Si , и профилограммы в направлениях, отвечающих высоте (X_1) и средней линии (X_2) треугольного отпечатка индентора в плоскости пленки. Глубина погружения индентора до 200 нм, что на порядок больше шероховатости и в четыре раза меньше толщины испытываемой пленки. Угол между гранью и противоположным ребром в используемом инденторе составляет 142°. Следовательно, угол раствора профилограммы в направлении X_1 будет составлять 142° при условии абсолютной пластичности материала. С учетом упругого возврата этот угол будет несколько больше. Исходя из геометрии индентора, левая и правая части профиля отпечатка в направлении X_2 абсо-

лютно симметричны. Установлено, что профили отпечатков в направлении X_1 имеют раствор угла 154°, 152° и 146° в пленках после отжига при 550, 750 и 800 °С соответственно (см. табл. 5). Как видно из табл. 5, в пленках после 550 °С упругое восстановление происходит равноценно во всех направлениях. Напротив, в пленке после 750 и 800 °С наиболее существенное упругое восстановление происходит там, где деформирующее воздействие оказывает грань индентора, а не ребро. Это свидетельствует о меньшей упругости пленок, отожженных при более высоких температурах, а также об иницировании хрупкого разрушения пленки ребрами индентора. Профили отпечатков в направлении X_2 не отличаются, т. к. в этом направлении процесс НИ не вызывает хрупкого разрушения пленки. В результате индентирования по краям отпечатков образуется навал (рис. 9). Поверхность навала сохраняет элементы рельефа, соответствующие исходной поверхности образца. По данным СЭМ элементы рельефа внутри отпечатка также соответствуют исходной поверхности (рис. 6, 7). Наблюдаемый рельеф указывает, что пластическая деформация частично реализуется по механизму межзеренного проскальзывания [19, 22]. В наиболее дисперсных пленках этот механизм, очевидно, преобладающий.

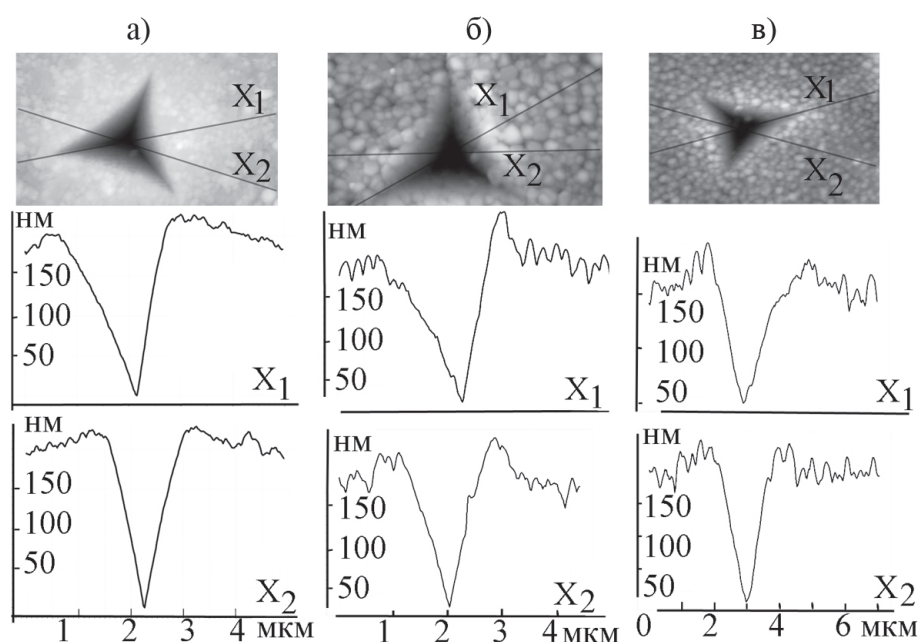


Рис. 9. АСМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок отожженных при 550 (а), 750 (б) и 800 °С (в) и соответствующие профилограммы в направлениях X_1 и X_2 ; нагрузка на индентор 10 мН

Таблица 5. Геометрия отпечатка индентора по данным АСМ

Температура отжига, °C	550		750		800		Углы индентора	
Направление профиля	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
Углы профиля отпечатка, °	7	16	8	17	14	16	14	20
	154	148	152	146	146	148	142	135
	19	16	20	17	20	16	26	20

4. Заключение

Таким образом, термический отжиг в кислородосодержащей среде при температуре 550–850 °C вызывает кристаллизацию квазиаморфных слоев Li-Nb-O и синтез однофазных пленок с решеткой LN. Параметры решетки пленок приближаются к параметрам монокристалла LN стехиометрического состава при повышении температуры. При деформации пленок Li-Nb-O наиболее вероятны: хрупкое разрушение, пластическая деформация кристаллитов и межзеренное проскальзывание. Пленки LN, синтезированные при температуре 650–750 °C, наиболее склонны к хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение наступает при нарастании в пленках макронапряжений, возникающих из-за разных коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Трещиностойкость пленок существенно возрастает при использовании подложки с близким к пленке ТКЛР. Твердость нано- и микрокристаллических пленок LN всегда выше твердости квазиаморфных пленок состава Li-Nb-O. Снижение твердости пленок, синтезированных при высокой температуре отжига, обусловлено уменьшением концентрации точечных дефектов и увеличением размеров кристаллитов.

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

- Huang C. H. J., Rabson T. A. Low-loss thin-film LiNbO₃ optical waveguide sputtered onto a SiO₂/Si substrate. *Optics Letters*. 1993;18(10): 811–813. <https://doi.org/10.1364/OL.18.000811>
- Xu H., Dong S., Xuan W., ... Luo J. Flexible surface acoustic wave strain sensor based on single crystalline LiNbO₃ thin film. *Applied Physics Letters*. 2018;112: 093502. <https://doi.org/10.1063/1.5021663>
- Jiang H., Dai C., Shen B., Jun J. High-performance LiNbO₃ domain wall memory devices with enhanced selectivity via optimized metal–semiconductor contact. *Nanomaterials*. 2024;14(12): 1031. <https://doi.org/10.3390/nano14121031>
- He J., Ye Z. Highly C-axis oriented LiNbO₃ thin film on amorphous SiO₂ buffer layer and its growth mechanism *Chinese Science Bulletin*. 2003;48: 2290–2294. <https://doi.org/10.1360/03ww0053>
- Maurel A., Mercier J.-F., Lund F. Lund scattering of an elastic wave by a single dislocation. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2004;115(6): 2773–2780. <https://doi.org/10.1121/1.1687735>
- Hewig G. M., Jain K., Sequeda F. O., Tom R., Wang P.-W. Sputtering of LiNbO₃. *Thin Films Thin Solid Films*. 1982;88: 67–74. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90351-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90351-0)
- Paldi R. L., Qi Z., Misra S., ... Wang H. Nanocomposite-seeded epitaxial growth of single-domain lithium niobate thin films for surface acoustic wave devices. *Advanced Photonics Research*. 2021;2: 2000149. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000149>
- Иевлев В. М., Белоногов Е. К., Дыбов В. А., ... Сумец М. П. Синтез ниобата лития в процессе кристаллизации аморфной пленки системы Li–Nb–O. *Неорганические материалы*. 2019;55(12): 1313–1318. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19120066>
- Shandilya S., Tomar M., Gupta V. Deposition of stress free c-axis oriented LiNbO₃ thin film grown on (002) ZnO coated Si substrate. *Journal of Applied Physics*. 2012;111: 10–16. <https://doi.org/10.1063/1.4714664>
- Fakhri M. A., Salim E. T., Hashim U., Abdulwahhab A. W., Salim Z. T. Annealing temperature effect on structural and morphological properties of nano photonic LiNbO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 16728–16735. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7586-y>
- Zhu N., Chen J., Zhou P., Zhu Y. Effect of the anisotropy mechanical properties on LN crystals fixed-abrasive lapping *Materials* 2020;13(19): 4455. <https://doi.org/10.3390/ma13194455>
- Fries E., Péter A. Plastic deformation of LiNbO₃ single crystals *Revue de Physique Appliquée*. 1987;22(11): 1353–1359. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0198700220110135300>
- Péter Á., Fries E., Rivière J. P. TEM observation of plastically induced dislocations in lithium niobate LiNbO₃ single crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1991;128(1): 45–53. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211280106>
- Xie H., Lu Y.-C., Raj R. Transmission electron microscopy study of microstructure and misfit dislocations in epitaxial LiTaO₃ thin films grown on sapphire by a metalorganic chemical vapor deposition process *Journal of*

Applied Physics. 1996;79(7): 3675–3680. <https://doi.org/10.1063/1.361197>

15. Veignant F., Gandais M., Aubert P., Guy G. Epitaxial growth of LiNbO_3 on $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001). *Thin Solid Films*. 1998;336:(1-2): 163–167. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01222-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01222-X)

16. Bartasyte A., Plausinaitiene V., Abrutis A., ... Saltyte Z. Residual stresses and clamped thermal expansion in LiNbO_3 and LiTaO_3 thin films. *Applied Physics Letters*. 2012;101: 122902. <https://doi.org/10.1063/1.4752448>

17. Иевлев В. М., Канькин С. В., Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Путляев В. И. Об информативности рентгеновских дифрактограмм в виде гало. *Неорганические Материалы*. 2020;56(8): 906–913. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20080059>

18. Shiozaki Y., Mitsui T. Powder neutron diffraction study of LiNbO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963;24: 1057–1061. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90012-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90012-x)

19. Иевлев В. М., Костюченко А. В., Даринский Б. М., Баринев С. М. Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных фосфат-кальциевых покрытий. *Физика твердого тела*. 2014;56(2): 318–325. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26770>

20. Nakamura M., Fujiyama H., Sumomogi T. Effects of material properties on ductile mode machining in ultra-precision grinding of lithium niobate. *Hiroshima International University Research Report*. 2012;45: 11–20. Режим доступа: <https://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=a25d14fe8a5e8d01a7d1aad2ec1c522e>

21. Hall E. O. Variation of hardness of metals with grain size. *Nature*. 1954;173: 948–949. <https://doi.org/10.1038/173948b0>

22. Kim B.-N., Hiraga K., Sakka Y., Ahn B.-W. A grain-boundary diffusion model of dynamic grain growth during superplastic deformation. *Acta Materialia*. 1999;47(12): 3433–3439. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(99\)00201-3](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00201-3)

Информация об авторах

Костюченко Александр Викторович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0049-3664>
av-kostuchenko@mail.ru

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

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

Иевлев Валентин Михайлович, академик РАН, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-3205-2580>
rnileme@mail.ru

Никонов Александр Евгеньевич, к. ф.-м. н., н. с. лаборатории «Функциональные материалы», Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0000-0852-2303>
nikonov.sasha1994@gmail.com

Осипов Евгений Александрович, студент, кафедра твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0002-1209-3833>
sanr1ze1@mail.ru

Осипов Павел Александрович, студент, кафедра твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0003-3891-2646>
rejmeftun@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2024; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 15.07.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193+547.792

Научная специальность ВАК – 1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

Синтез производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4] триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-олов из растительных масел и их эффективность как ингибиторов солянокислотной коррозии стали

А. А. Кружилин[✉], Д. С. Шевцов, И. А. Дмитриев, М. А. Потапов, Х. С. Шихалиев

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

Аннотация

Цель статьи: Разработан метод синтеза новых производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4] триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-ола из растительных масел (подсолнечного, пальмового, кокосового).

Экспериментальная часть: Новизна метода заключается в использовании возобновляемого сырья – растительных масел, а также в том, что метод является *one-pot*-процессом и включает гидролиз масла, взаимодействие образовавшихся *in situ* жирных кислот с аминогуанидинбикарбонатом и последующую щелочную циклизацию до смеси 3-алкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов, которые в дальнейшем были идентифицированы методом ВЭЖХ/МС. На втором этапе на основе данных смесей триазолов в результате их двустадийной конденсации с коричневым альдегидом в среде амфотерного ПАВ получены целевые 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-олы подсолнечного, пальмового и кокосового масел. Антикоррозионные свойства синтезированных триазолопиримидинов исследованы в отношении стали Ст3 в 24 % HCl с использованием прямых (ГОСТ 9.905-82, 9.907-83) и электрохимических (потенциодинамическая поляризация, метод поляризационного сопротивления по Мансфельду) методов. Все производные показали высокую ингибирующую активность при концентрациях 1–2 г/л. Наибольшая эффективность установлена для производных кокосового масла: степень защиты (*Z*) достигла 92.6 % (1 г/л) и 98.0 % (2 г/л) по данным гравиметрии, и 97.2–97.4 % по данным поляризационных измерений (*i*_{cor} снижена до 0.026–0.028 мА/см² против 6.8 мА/см² в фоновом эксперименте).

Выводы: Показано, что высокая эффективность смеси производных кокосового масла связана с преобладанием в ее составе производных жирных кислот средней длины цепи (C10–C14, из них ~ 50 % остатков лауриновой кислоты). Полученные соединения представляют собой перспективные экологичные ингибиторы кислотной коррозии для нефтедобывающей промышленности.

Ключевые слова: Коррозия металла, сталь, соляная кислота, ингибиторы коррозии, гетероциклические соединения, растительные масла, аминотриазолы, тетрагидротриазолопиримидинолы, физико-химические методы исследования

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00457, <https://rscf.ru/project/24-23-00457/>).

Для цитирования: Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А., Потапов М. А., Шихалиев Х. С. Синтез производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-олов из растительных масел и их эффективность как ингибиторов солянокислотной коррозии стали. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 409–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

For citation: Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Dmitriev I. A., Potapov M. A., Shikhaliev Kh. S. Synthesis of 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-7-ol derivatives from vegetable oils and their efficiency as inhibitors of hydrochloric acid corrosion of steel. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 409–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

✉ Кружилин Алексей Александрович, e-mail: kruzhilin.alexey@gmail.com

© Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А., Потапов М. А., Шихалиев Х. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время увеличение объемов добычи на нефтяных месторождениях является одним из ключевых направлений развития нефтедобывающей промышленности. Особенно перспективными для применения новых технологий интенсификации добычи являются карбонатные коллекторы, где выработка и коэффициент извлечения нефти относительно низки. Среди методов воздействия на призабойную зону скважин в таких коллекторах наиболее распространены солянокислотные технологии, которые играют важную роль в увеличении добычи нефти [1–2]. Однако использование соляной кислоты может вызвать коррозию металлов и растрескивание трубопроводов под напряжением. Для предотвращения этих проблем в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии. В последнее время усилились исследования по поиску и синтезу экологически чистых и безвредных соединений природного происхождения, которые могут быть использованы в качестве таких антикоррозионных агентов. В качестве подобных добавок используются разнообразные соединения: как органические, так и неорганические [3].

Растительные масла (касторовое, пальмовое, соевое, подсолнечное и др.) служат сырьём для извлечения жирных кислот (олеиновая, стеариновая, линолевая и др.), которые модифицируются в эффективные ингибиторы. Химическая модификация жирных кислот позволяет получать ингибиторы коррозии таких классов, как сложные эфиры для защиты в HCl и нефтеводных средах, этоксилаты, оксадиазолы/триазоламиды и амидоамины, а также аммонийные соли триэтаноламина в качестве ингибиторов кислотных сред (HCl и H₂SO₄), имидазолины для защиты в солевых растворах NaCl. Согласно литературным данным, наряду с высокой антикоррозионной эффективностью, такие ингибиторы обладают рядом преимуществ: они являются биоразлагаемыми, нетоксичными (в сравнении с известными ингибиторами), а их производство более экономично, так как используется возобновляемое сырьё низкой стоимости [4].

В ходе предыдущего исследования [5] нами было обнаружено неожиданное ингибирующее действие продуктов взаимодействия 3-алкил-5-амино-1H-1,2,4-триазолов с коричневым альдегидом. Их детальный анализ показал, что активными компонентами смеси являются производные 4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]

пиримидин-7-ола, представляющие собой новый класс ингибиторов солянокислотной коррозии. Предположительной причиной их высокой эффективности является наличие в их структуре триазолопиримидиновой матрицы, поскольку ни исходные триазолы, ни чистый коричневый альдегид не обладали сопоставимыми защитными свойствами. Принципиальное значение имеет гидрированное состояние пиримидинового цикла, о чем свидетельствует низкая активность ароматических (негидрированных) триазолопиримидинов, также изученных ранее [6]. В связи с этим основной целью данной работы стал синтез производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-ола из растительных масел и исследовать их в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали в HCl.

2. Экспериментальная часть

Спектральные методы анализа

Хроматографический анализ чистоты полученных соединений проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием (времяпролетный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением). Условия хроматографирования: колонка Gemini C18 (4.6×50 мм); диаметр частиц сорбента 5 мкм; линейное градиентное элюирование; подвижная фаза: элюент А – MeCN–H₂O, 2.5 : 97.5, 0.1 % CF₃COOH, элюент В – MeCN, 0.1 % CF₃COOH, скорость потока подвижной фазы 3.75 мл/мин; температура колонки 40 °С; объем инъекции 1.5 мкл.

Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1H-1,2,4-триазолов (1a-c)

К раствору ~ 0.1 моль масла в 100 мл бутанола при перемешивании осторожно добавляли 1 мл серной кислоты, наблюдали отделение слоя глицерина на дне емкости. После этого порционно добавляли к смеси 0.1 моль (13.6 г) аминогуанидинбикарбоната. Смесь подогревали до 90–95 °С (наблюдала выделение углекислого газа) и кипятили с насадкой Дина–Старка и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в течение ~20 часов. По истечении этого времени в реакционную массу вносили 2 г едкого натра и продолжали кипячение в течение еще 5 часов для циклизации образованного интермедиата **1a-c***. Завершение протекания реакции фиксировали по количеству отделившейся воды

в ловушке Дина–Старка ($\sim 3.5 \text{ см}^3$). Смесь охлаждали, полученную смесь триазолов промывали водой и экстрагировали в системе бутанол-вода, удаляя водную фракцию 3 раза, органическую фракцию сушили над сульфатом натрия, после чего упаривали на ротаторном испарителе.

Общая методика синтеза производные 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов (2а-с)

Смесь 0.1 моль коричневого альдегида и ~ 0.1 моль смеси аминотриазолов **1а-с** в среде амфотерного ПАВ (40 мас. % от общей массы реагентов) выдерживали при температуре $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 15 минут. Смесь остужали и исследовали без выделения и дальнейшей обработки.

Электрохимические исследования

Полученные производные 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов были исследованы на предмет антикоррозионной активности в отношении кислотной коррозии стали Ст3 в 24 % HCl гравиметрически в прямых коррозионных испытаниях, а также по методу потенциодинамической поляризации.

Прямые коррозионные испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных испытаний», 9.907-83 «Методы удаления продуктов после коррозионных испытаний».

Коррозионные испытания проводили на стальных пластинах ($20 \times 40 \text{ мм}$, толщина 1.2 мм). Каждый образец предварительно полировали мелкозернистой шлифовальной бумагой K1000, после чего промывали дистиллированной водой, этанолом и сушили фильтровальной бумагой. Эксперименты проводили в 24%-ном растворе HCl (в течение 7 суток) при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов одновременно (для каждой концентрации ингибитора). После испытаний пластины промывали дистиллированной водой и обрабатывали составами в соответствии с ГОСТ 9.907-83.

Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{inh}} = \frac{\Delta m}{S \times t},$$

где $\Delta m = m_0 - m$ (m_0 – масса образца до начала эксперимента, m – масса образца после испытаний, г), S – геометрическая площадь поверхности пластинки, м^2 .

Для каждого раствора определяли скорость коррозии k_0 без добавки ингибитора

($k_0(\text{сред}) \approx 16.9 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазина оценивали по величине коэффициента торможения:

$$\gamma = k_0 / k_{\text{inh}}$$

и степени защиты:

$$Z = \left[\frac{k_0 - k_{\text{inh}}}{k_0} \right] \times 100 \%,$$

где k_0 и k_{inh} – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с ингибитором соответственно.

Расчет скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления

Поляризационные кривые получали на электроде из стали марки Ст3 (площадью 1.0 см^2) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000 и обезжиривали этиловым спиртом. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (ст.в.э.) (потенциал $+202 \text{ мВ}$ относительно ст.в.э. Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

Исследуемые вещества вводили в кислоту до получения необходимой концентрации. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. После установления значения потенциала коррозии (E_{cor}) получали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с в анодном и катодном направлениях. Поляризационные кривые регистрировали до достижения плотности тока (i) $0.1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$.

Скорость коррозии в токовых единицах определяли методом поляризационного сопротивления в соответствии с расчетной процедурой Ф. Мансфельда [7].

Исследования проводили с помощью трехэлектродной ячейки с неразделенным катодным и анодным пространствами без перемешивания в условиях естественной аэрации, электрод сравнения – хлоридсеребряный (потенциал $+202 \text{ мВ}$ относительно ст.в.э.), вспомогательный электрод – платиновая сетка. Электрод сравнения

отделяли от ячейки электролитическим мостом, изготовленным на основе агар-агара и NaNO_3 .

Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге P2000, обезжиривали этиловым спиртом (96 %) и промывали дистиллированной водой. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. По достижении стационарного состояния производили поляризацию электрода в интервале ± 30 мВ от значения E_{cor} в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования 0.2 мВ/с.

Поляризационное сопротивление R_p определяли, как наклон поляризационной кривой в точке E_{cor} в координатах $\Delta E - I$, где ΔE – разница текущего потенциала электрода и потенциала коррозии ($E - E_{\text{cor}}$), I – сила электрического тока в измерительной цепи. Далее перестраивали зависимость в координатах $2.3R_p I - \Delta E$. Коэффициенты b_a и b_c (тафелевские наклоны катодного и анодного участков поляризационной кривой) определяли с помощью программы TableCurve 2D как параметры аппроксимации уравнения:

$$2.3R_p I = \frac{b_a \times b_c}{b_a + b_c} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{cor}}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{\text{cor}}}{b_c}\right) \right].$$

Ток коррозии рассчитывался с учетом полученных коэффициентов по уравнению:

$$I_{\text{cor}} = \frac{B}{R_p},$$

где B – коэффициент Штерна–Гери, рассчитывается по формуле:

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)}.$$

Для возможности сравнения данных, получаемых в различных исследованиях, далее будут представлены значения плотности тока коррозии (i_{cor}), рассчитываемые по выражению:

$$i_{\text{cor}} = \frac{I_{\text{cor}}}{S},$$

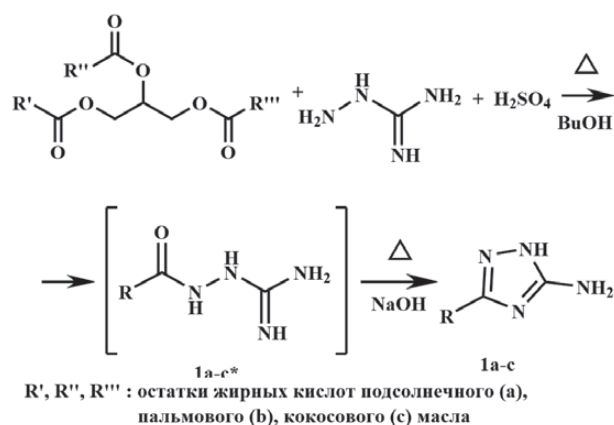
где S – геометрическая площадь электрода. Для удобства дальнейшего сравнения полученных данных рассчитывали отношение плотности тока коррозии каждого исследованного образца к плотности тока фонового эксперимента ($i_{\text{cor}}^0 \approx 6.8 \text{ мА/см}^2$):

$$Z_i = \frac{i_{\text{cor}}}{i_{\text{cor}}^0} \times 100\%.$$

Измерения для каждой концентрации вещества производили не менее 5 раз до получения воспроизводимых данных с их последующей статистической обработкой результатов измерения.

3. Результаты и обсуждение

Смесь 1,2,4-аминотриазолов на основе растительного масла была получена впервые реакцией соответствующего растительного масла с бикарбонатом амингуанидина. Для этого масло подвергали гидролизу в присутствии серной кислоты. Образующиеся в результате *in situ* жирные кислоты вступают во взаимодействие с амингуанидином. В результате на первой стадии образуются 2-алкилгидразин-1-карбоксимидамиды **1a-c***, далее они циклизуются в среде щелочи до целевых 1,2,4-аминотриазолов **1a-c**.

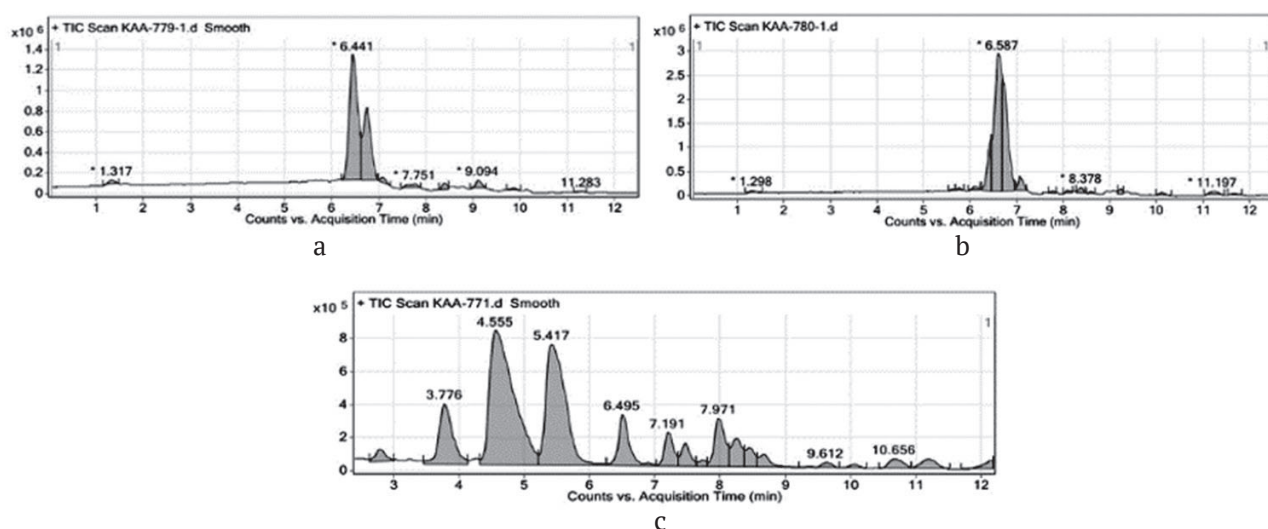
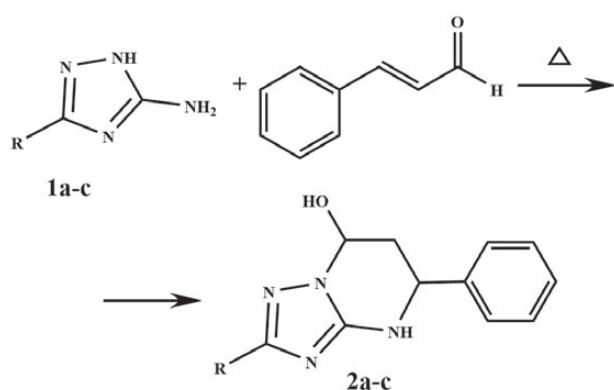


Состав смесей аминотриазолов **1a-c** был установлен по методу ВЭЖХ/МС и представлен в табл. 1 и на рис. 1. Выход составил > 95 %.

Полученные таким образом смеси 1,2,4-аминотриазолов вводили в дальнейшее превращение с коричным альдегидом по уже известной методике [5]. Для этого смесь 0.1 моль коричневого альдегида и ~ 0.1 моль смеси аминотриазолов **1a-c** в среде амфотерного ПАВ выдерживали при температуре 80–85 °С в течение 15 минут. В рамках данного взаимодействия 1,2,4-триазолы претерпевают превращение, заключающееся на первой стадии в присоединении к кратной связи экзоциклической аминогруппы по механизму Михаэля и на второй стадии во внутримолекулярной циклизации с нуклеофильным присоединением по карбонильной группе. В результате образуются производные 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов **2a-c**.

Таблица 1. Состав смесей аминотриазолов **1a-c** по данным ГХ/МС и ВЭЖХ/МС

ЖК	1a, %	1b, %	1c, %
C6	1.71	–	–
C8	–	–	6.21
C10	–	–	3.19
C12	–	–	44.1
C14	–	2.17	10.21
C16	–	49.92	3.41
C18:0	1.81	3.70	6.2
C18:1	29.91	27.52	14.9
C18:2	57.88	11.22	9.09
C20	5.03	3.31	2.29
прочие	3.76	2.16	0.40

**Рис. 1.** Хроматограммы полного ионного тока смесей 1,2,4-аминотриазолов **1a-c**

R: остатки жирных кислот подсолнечного (а), пальмового (b), кокосового (с) масла

По результатам прямых антикоррозионных испытаний для производных **2a-c** получены высокие показатели защиты (табл. 2). В концентрации ингибитора 2 г/л все изученные произ-

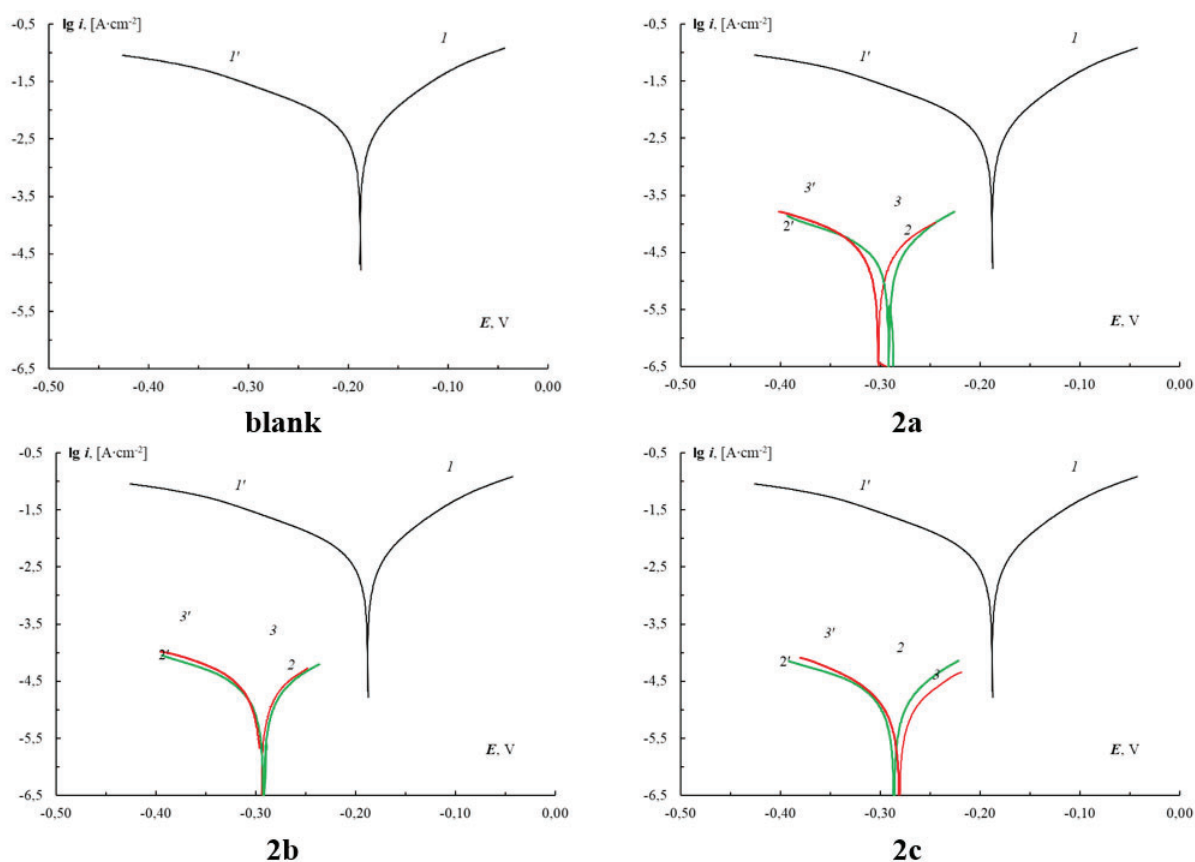
водные позволили достичь степени защиты > 95 %. При концентрации 1 г/л наиболее эффективной оказалась смесь тетрагидротриазолопиримидинов кокосового масла со степенью защиты 92.6 %. Производные пальмового масла в концентрации 1 г/л позволили достичь показателя степени защиты не более 80 %. Вероятно, это связано с высоким содержанием остатков пальмитиновой кислоты.

По данным поляризационных испытаний производных **2a-c** получен набор анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 2).

Значения E_{cor} для всех испытаний составили от –300 до –280 мВ и сильно смещены на 80–100 мВ в катодную область в сравнении с холостым опытом. Наблюдается рост значений поляризационного сопротивления в ряду подсолнечное – пальмовое – кокосовое масло. Та же тенденция характерна и для величин i_{cor} и Z_i : плот-

Таблица 2. Показатели антикоррозионной активности по результатам прямых коррозионных тестов в 24%-ной HCl

Ингибитор	$C_{\text{инг}}, \text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	Скорость коррозии, $k_{\text{inh}}, \text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	Коэффициент торможения, $\gamma, \%$	Степень защиты, $Z, \%$
без ингибитора	–	16.90	–	–
2a	1	2.65	6.66	85.0
	2	0.75	23.55	98.0
2b	1	3.13	4.89	79.6
	2	0.31	49.39	95.8
2c	1	1.11	13.55	92.6
	2	0.31	49.39	98.0


Рис. 2. Анодные (1–3) и катодные (1'–3') поляризационные кривые электродов из стали ст3 в растворе 24 % HCl без добавок ингибиторов (blank), с добавками **2a** (2a), с добавками **2b** (2b), с добавками **2c** (2c) в концентрациях 1 г/л (2–2') и 2 г/л (3–3')

ность тока коррозии уменьшается – степени защиты возрастают. Смесь производных кокосового масла проявила наиболее выдающиеся показатели антикоррозионного действия в отношении кислотной коррозии. Плотность тока коррозии для них составила 0.028 и $0.026 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ при концентрациях 1 и 2 г/л соответственно. Стоит отметить, что для ингибиторов **2a** и **2b** при увеличении концентрации с 1 до 2 г/л наблюдается снижение степени защиты, однако снижение незначительно и, вероятно, связано с неболь-

шими погрешностями измерений, что подтверждается рассчитанными значениями доверительного интервала для показателя плотности тока коррозии.

Таким образом, на основании проведенных поляризационных измерений, можно предполагать высокое ингибирующее действие для всех исследованных производных на основе растительных масел при всех изученных концентрациях без значительного различия при увеличении $C_{\text{инг}}$. При сопоставлении результатов пря-

Таблица 3. Данные электрохимических испытаний смесей 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов **2a-c**

Ингибитор	$C_{\text{инг}}, \text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	$E_{\text{кор}}, \text{мВ}$	$R_p, \text{k}\Omega\cdot\text{см}^2$	$i_{\text{кор}}, \text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$	$Z_i, \%$
без ингибитора	–	–188	4.2 ± 0.5	6.8 ± 0.3	–
2a	1.0	–291	969 ± 51	0.047 ± 0.011	95.3
	2.0	–302	584 ± 18	0.057 ± 0.002	94.3
2b	1.0	–292	982 ± 9	0.043 ± 0.004	95.6
	2.0	–295	835 ± 13	0.051 ± 0.006	94.9
2c	1.0	–287	1138 ± 58	0.028 ± 0.006	97.2
	2.0	–281	1529 ± 46	0.026 ± 0.007	97.4

мых и электрохимических опытов видно, что производное 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов кокосового масла **2c**, содержащие преимущественно остатки жирных кислот средней длины (C10–C14) являются наиболее эффективными в торможении солянокислотной коррозии стали Ст3.

4. Выводы

Проведен синтез и доказана структура методом ВЭЖХ/МС серии смесей 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов жирных кислот растительных масел (подсолнечного, пальмового и кокосового) напрямую из растительного масла. Изучены антикоррозионные свойства смесей 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов жирных кислот растительных масел в отношении кислотной коррозии стали Ст3 в 24%-ной HCl. Смесь на основе кокосового масла проявила наиболее высокие защитные показатели (степень защиты составила 97.2–97.4 % по результатам поляризационных тестов, и 92.6–98.0 % согласно прямым коррозионным испытаниям). Результаты свидетельствуют, что тетрагидротриазолопиримидинолы, содержащие алифатические остатки жирных кислот средней длины (C10–C14), являются наиболее оптимальными для пассивации стали при кислотной коррозии.

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. Fredd C. N., Fogler H. S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. *SPE Journal*. 1998;3(1): 34–41. <https://doi.org/10.2118/31074-PA>
2. Iqbal M. I., Kudapa V. K. Oil well production mechanism: training manual on well production operations for non-production engineers (oil and gas production operations). *CRC Press*. 2025. <https://doi.org/10.1201/9781003605706>
3. Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями. *Успехи химии*. 2012;81(12): 1153–1145. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18226908>
4. Swathi P. N., Rasheeda K., Samshuddin S., Alva V. D. Fatty acids and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel-an overview. *Journal of Asian Scientific Research*. 2017;7(8): 301–308. <https://doi.org/10.18488/journal.2.2017.78.301.308>
5. Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Potapov A. Yu., ... Kasatkin V. E. Novel inhibitory compositions based on 4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives for steel acid corrosion protection. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(2): 774–795. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-22>
6. Kruzhilin A. A., Lyapun D. V., Shevtsov D. S., ... Shikhaliev Kh. S. New [1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidine-7-one corrosion inhibitors for copper in chloride environments. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021;10(4): 1474–1492. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-7>
7. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>

Информация об авторах

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., заведующий лабораторией органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
kruzhilin.alexey@gmail.com

Шевцов Дмитрий Сергеевич, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
shevtsov@chem.vsu.ru

Дмитриев Иван Александрович, студент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

Потапов Михаил Андреевич, к. х. н., ведущий инженер-химик кафедры биохимии и физиологии клетки медико-биологического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1795-7605>
amidines@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
chocd261@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.02.2025; одобрена после рецензирования 26.03.2025; принята к публикации 15.04.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.15

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

Уточнение расчета коэффициента полезного действия химического генератора

Т. Т. Муратов✉

Национальный педагогический университет Узбекистана имени Низами,
ул. Бунёдкор, 27, Ташкент 100185, Республика Узбекистан

Аннотация

Цель статьи: Аналитические расчеты и предварительные оценки эффективности химических генераторов (хемогенераторов) имеют важное значение для анализа преобразования химической энергии в электрическую, основу которого составляет трансформация энергии гетерогенной химической реакции образования молекулы водорода в энергию электронного возбуждения на поверхности полупроводника-катализатора. Однако, в цитируемых работах, при расчете вероятности возбуждения хемозлектронов (высокоэнергетических электронов в зоне проводимости полупроводника) не учитывается фоновый канал аккомодации химической энергии. Такое рассмотрение было бы приемлемо при пренебрежении взаимодействия возбуждаемого электрона с решеткой, но при рассеянии энергии химической реакции неизбежно смещаются положения равновесия осцилляторов, приводящие к испусканию или поглощению фононов. Поэтому методика расчета должна учитывать как электронные, так и фоновые каналы аккомодации. Целью данной работы является вывод теоретической формулы для коэффициента полезного действия (КПД) хемогенератора с учетом термостимулированного выброса электронов в зону проводимости, с последующим анализом частных случаев.

Теоретическая часть: Теоретически исследовано влияние локальных тепловых колебаний кристалла, инициированных воздействием энергии химической реакции образования молекулы водорода на поверхности «катализатора», на темп генерации высокоэнергетических электронов. Получены формулы для КПД хемогенератора, уточняющие соответствующие формулы из других работ. Указывается на существенную роль термостимулированных переходов электронов в зону проводимости полупроводника при комнатных температурах.

Выводы: Полученные результаты могут быть полезны при качественном анализе механизмов аккомодации химической энергии, в контексте проблемы преобразования химической энергии в электрическую.

Ключевые слова: поверхность катализатора, аккомодация, фоновый канал, энергия Франка-Кондона, барьер Шоттки, коэффициент полезного действия хемогенератора

Для цитирования: Муратов Т. Т. Уточнение расчета коэффициента полезного действия химического генератора. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 417–421. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

For citation: Muratov T. T. Refinement of the calculation of the efficiency of the chemical generation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025; 27(3): 417–421. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

✉ Темур Ташкабаевич Муратов, e-mail: temurmuratov1977@gmail.com

© Муратов Т. Т., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Прямое преобразование химической энергии в электрическую энергию может быть реализовано в хемогенераторах электрического тока [1], которые представляют собой полупроводниковые гетероструктуры с различными электронными параметрами. Перспективными материалами считаются полупроводники, поверхность которых обладает выраженными каталитическими свойствами [2]. Каталитические свойства поверхности во многом обусловлены дефектами (мелкими и глубокими примесными центрами), расположенными на поверхности полупроводника и играющими роль «ловушек» для атомов и молекул газовой среды [3–8]. Поверхность, выступая в качестве катализатора (К) образования (распада) молекул водорода, эффективно «приучает» его атомы, тем самым способствуя снижению энергетического барьера (энергии активации), по сравнению с газовой фазой. Энергия экзотермической гетерогенной реакции: $H + K \rightarrow HK$, $HK + H \rightarrow H_2 + K$ идет на возбуждение (образование) высокоэнергетических электронов, которые под действием электрического поля двойного слоя легко преодолевают потенциальный барьер на гетерогранице [1, 9]. Аккомодация энергии химической реакции может идти по двум конкурирующим каналам: электронному и фононному. Через первый канал передача энергии экзотермической реакции носит ударный характер и непосредственно передается связанному электрону, генерируя, тем самым, высокоэнергетический электрон; при втором канале избыток энергии химической реакции расходуется на возбуждение высокоэнергетических фононов, которые энергично взаимодействуют с валентными электронами, раскачивая их в такт тепловым колебаниям кристаллической решетки [10–13]. Адсорбированные молекулы H_2 совершают колебания с частотами, существенно превышающими дебаевские частоты кристалла. Поэтому распад локальных колебаний молекул водорода на фононы затруднен, и электронная аккомодация может доминировать над фононной [14]. Однако при высоких температурах, близких к критической, например, при температуре плавления, тепловые флуктуации резко возрастают [15], и возможен термостимулированный выброс валентного электрона в зону проводимости. В этой ситуации фононный канал аккомодации энергии, может дать сопоставимый с электронным каналом вклад. Термостимулированный выброс электрона возможен и при более

низкой температуре из-за электрон-фононного взаимодействия [16]. В полупроводниках с сильной электрон-фононной связью следует учесть оба канала аккомодации химической энергии. При таком подходе вероятность элементарного акта релаксации [1], можно представить так:

$$P(E_g, T) = \int_{E_g}^{\infty} w(E, T) f(E) dE, \quad (1)$$

E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, $w(E, T)$ – вероятность термостимулированного выброса валентного электрона в зону проводимости, $f(E) = (1 / \Theta_{\text{хар}}) \exp(-E / \Theta_{\text{хар}})$ – экспериментально установленная вероятность генерации высокоэнергетических электронов [1, 2], $\Theta_{\text{хар}}$ – характеристическая энергия экзотермической реакции образования молекулы H_2 (порядка 0.2 эВ) на поверхности «катализатора», генерирующая электронно-дырочную ($e^- - p^+$) пару [2].

Горячие электроны (хемозэлектроны) в зоне проводимости являются неравновесными носителями тока. Таким образом, функция $f(E)$ характеризует вероятность образования ($e^- - p^+$) пары на хвосте максвелловского распределения в окрестности энергии $\Theta_{\text{хар}}$. В работе [1] не учитывается фононный канал аккомодации энергии $w(E, T)$, возможно, это оправдано для прямых электронных переходов в прямозонных полупроводниках, но для непрямозонных полупроводников для сохранения квазиимпульса хемозэлектрона требуется учесть промежуточные фононные состояния. Формулы для КПД хемогенератора [1, 14, 17], вероятно, являются частным (предельным) случаем более общей (в теоретическом отношении) формулы.

Результаты работ [1, 14, 17] не учитывают смещения адиабатического терма с электроном в процессе возврата возбужденной молекулы водорода в основное состояние: $H_2^* \rightarrow H_2 + Q$. Выделившаяся энергия Q может приводить к колебаниям молекулы водорода, и в том случае, если её собственные колебания $\omega \propto 1 / \sqrt{m_{H_2}}$ попадают в запрещенную область частот матрицы, то молекула H_2 будет совершать локальные колебания. Результаты работ [1, 14, 17] как раз соответствуют ситуации, при которой собственные колебания $\omega \propto 1 / \sqrt{m_{H_2}}$ попадают в область разрешенных частот матрицы. Кроме того, положение минимума конфигурационной координаты терма $^1\Sigma_g^+$ смещается, на что также требуется энергия, так как принцип Франка–Кондона выполня-

ется лишь приближенно. Ясно, что энергия, выделившаяся в локально колеблющемся центре (в случае резонанса частот), инициирует термостимулированный выброс электрона в зону проводимости полупроводника. Таким образом, при генерации хемотока следует учесть оба возможных канала аккомодации.

Целью данной работы является вывод теоретической формулы для КПД хемогенератора с учетом термостимулированного выброса электронов в зону проводимости, с последующим анализом частных случаев [1, 14, 17]. Вывод формулы основан на допущении о том, что для генерации хемозлектронов внешний (оптический) электрон атома должен быть предварительно «раскачен» высокоэнергетическими фононами, для разрыва связи с соседними атомами, ибо каждый внешний электрон образует парную химическую связь между ними. В этом смысле, в отличие от [1], $\Theta_{\text{хар}}$ – некоторая часть тепловой энергии Q химической реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + Q\uparrow$, которая идет на «раскачивание» электрона, остальная часть на прямое (ударное) возбуждение внешнего электрона.

2. Расчет КПД хемогенератора и обсуждение результатов

В рамках классического описания многофононных переходов, справедливого при $k_B T \gg \hbar \omega_0$ ($\hbar \omega_0$ – энергия кванта нормальных колебаний решетки матрицы) [16]:

$$w(E, T) = \exp\left(-\frac{\varepsilon(E)}{k_B T}\right), \quad \varepsilon(E) = \frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{FC}}, \quad (2)$$

где E_{opt} – оптическая энергия перехода, связанная с термической энергией ионизации: $E_{\text{opt}} = E_T + E_{FC}$, E_{FC} – энергия Франка–Кондона, характеризующая силу электрон-фононного взаимодействия. Подстановка (2) в (1) с учетом $f(E) = (1/\Theta_{\text{хар}}) \exp(-E/\Theta_{\text{хар}})$ дает:

$$P(E \geq E_g) = \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \int_{E_g}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{\Theta_{\text{хар}}}\right) \exp\left[-\frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{FC}k_B T}\right] dE. \quad (3)$$

Функция типа Гаусса $\exp\left[-\frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{FC}k_B T}\right]$ ха-

рактеризует локальные колебания адиабатического терма с электроном в окрестности точки

выделения энергии химической реакции (рис. 1), которые слабо (безынерционно) связаны с нормальными колебаниями решетки. Валентный электрон матрицы в окрестности центра (молекулы H_2) тепловыделения Q , как бы отождествляется с DX -центром на поверхности катализатора. Расчет интеграла (3) приводит к выражению:

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{FC}k_B T - \Theta_{\text{хар}} E_{\text{opt}}}{\Theta_{\text{хар}}^2}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{E_g - E_{\text{opt}}}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}} + \frac{\sqrt{E_{FC}k_B T}}{\Theta_{\text{хар}}}\right)\right]. \quad (4)$$

$\Phi(x)$ – интеграл ошибок; условие возникновения тока $E_{\text{opt}} \geq E_g + \varphi$ (φ – величина потенциального барьера) (рис. 1):

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{FC}k_B T}{\Theta_{\text{хар}}^2} - \frac{E_g + \varphi}{\Theta_{\text{хар}}}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{E_{FC}k_B T}}{\Theta_{\text{хар}}} - \frac{\varphi}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}}\right)\right]. \quad (5)$$

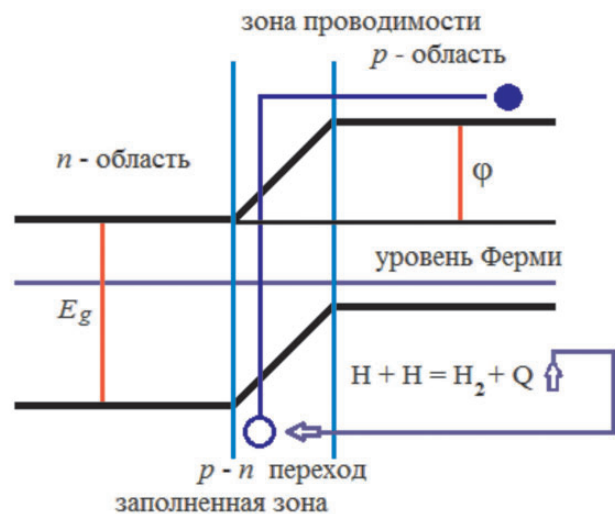


Рис. 1. Генерация носителей тока под действием энергии химической реакции. В электрическом поле обедненного слоя высоковозбужденные электроны ускоряются и забрасываются в зону проводимости p – полупроводника, образуя ток в цепи. Полупроводник-катализатор p – типа достаточно тонкий с тем, чтобы соблюдалось условие $\exp(-d/l) \approx 1$, где d – его толщина, l – диффузионная длина пробега высокоэнергетического электрона в толще катализатора, которая, например, в монокристаллическом кремнии высокого качества может составлять сотни и тысячи микрометров

При условии $2E_{FC}k_B T \equiv \varphi\Theta_{\text{хар}}$ (которое показывает, что разброс энергии перехода электрона в окрестности $E = E_{\text{opt}}$ лимитируется локальным тепловыделением) из (5) следует:

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{\text{хар}}}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{\text{хар}}}\right). \quad (6)$$

Характерно, что условие $2E_{FC}k_B T \equiv \varphi\Theta_{\text{хар}}$ не нарушает критерия локальности колебаний. Действительно, при высоких температурах ($k_B T \gg \hbar\omega_0$) $E_{FC} \approx \hbar\omega_{ph} \approx (\omega/\omega_0)k_B T$, $2(\omega/\omega_0)(k_B T)^2 \approx \varphi\Theta_{\text{хар}}$. Здесь ω – частота квазилокальных колебаний, N_{ph} – среднее число акустических фононов. Например, оценка для германия при комнатных температурах и $\Theta_{\text{хар}} \leq E_g$ [1] дает $\omega/\omega_0 \leq \varphi E_g / 2(k_B T)^2 \approx 100$. Из приведенной оценки ясно, что некоторая часть тепловыделения идет на возбуждение локальных фононов, из чего следует необходимость учета фононного канала аккомодации, наряду с электронным каналом, для корректности расчета КПД хемогенератора. Условию $2E_{FC}k_B T \equiv \varphi\Theta_{\text{хар}}$ удовлетворяют, например, значения: $E_{FC} \approx 1.1$ эВ, $k_B T \approx 0.027$ эВ, $\Theta_{\text{хар}} = 0.2$ эВ, $\varphi = 0.3$ эВ для гетероструктуры GaAlAs/GaAs [1, 18]. Можно подобрать и другие оптимальные значения параметров. Если теперь положить $E_g = 0$ (как в случае узкозонных полупроводников и металлов), то:

$$P(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{\text{хар}}}\right), \quad (7)$$

что уточняет соответствующую формулу для выхода высокоэнергетических электронов, энергия которых равна или больше высоты барьера Шоттки φ в диодах Pd/n-Si, Pt/GaAs, Pd/GaP (рис. 1) [17]. С учетом формулы (6) и результатов работы [1] для КПД хемогенератора получится формула ($\Theta_{\text{хар}} \leq Q$):

$$\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{\text{хар}}}\right) \frac{mE_g}{Q} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{\text{хар}}}\right), \quad (8)$$

m – среднее число потенциально возможных переходов по электронному каналу аккомодации [1]. Для КПД хемогенератора на основе диода Шоттки [19, 20]:

$$\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\varphi}{Q} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{\text{хар}}}\right). \quad (9)$$

Оценка КПД по формуле (8) составляет примерно 45 % от КПД при чисто электронном кана-

ле [1], а по формуле (9) почти 90 %. Таким образом, в невырожденных полупроводниках влияние эффекта термостимулированного выброса электронов на темп генерации хемотока более существенно, чем в металлах. Для широкозонного полупроводника n -типа ($\varphi = 0$) по формуле (5):

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{FC}k_B T}{\Theta_{\text{хар}}^2}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{E_{FC}k_B T}}{\Theta_{\text{хар}}}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{\text{хар}}}\right). \quad (10)$$

Для оценки можно положить $\sqrt{E_{FC}k_B T} \equiv \Theta_{\text{хар}}$, тогда КПД по формуле (10) составит примерно 40 % от КПД при чисто электронном канале [1]. При “высоких” температурах:

$$P(E \geq E_g) \approx \frac{\Theta_{\text{хар}}}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{\text{хар}}}\right), \quad (11)$$

($\sqrt{E_{FC}k_B T} \gg \Theta_{\text{хар}}$).

Соответственно КПД:

$$\eta \approx \frac{\Theta_{\text{хар}}}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}} \frac{mE_g}{Q} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{\text{хар}}}\right). \quad (12)$$

При температурах порядка 500 К КПД хемогенератора по формуле (12) составляет примерно 45 % от КПД без учета фононного канала [1]. Как видно из приведенных оценок, во всех случаях учет термостимулированного выброса электрона снижает КПД в среднем на 32 %. Без учета барьера ($\varphi = 0$) на 9 % (по формуле (8)). Именно этот случай наиболее близок к результатам работы [1].

3. Заключение

Основное содержание работы можно резюмировать формулами (8), (9) и (12). Качественно проанализировано влияние локальных тепловых колебаний на генерацию хемозлектронов в полупроводниках и металлах. Оценки указывают на существенный вклад фононного канала аккомодации химической энергии при комнатных температурах (и выше) в невырожденных полупроводниках. Полученные формулы могут быть применены при моделировании хемогенераторов и оптимизации их работы, в контексте проблемы преобразования химической энергии в электрическую [19, 20].

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. Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Электронное возбуждение и генерация тока в гетероструктуре под действием атомов водорода. *Журнал физической химии*. 2020;94(10): 1526–1519. <https://doi.org/10.31857/s0044453720100118>
2. Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Электронное возбуждение поверхности облученных УФ-светом твердых тел в реакции гетерогенной рекомбинации атомов водорода. *Журнал физической химии*. 2016;90(6): 950–956. <https://doi.org/10.7868/S004445371606008X>
3. Боресков Г. К. *Гетерогенный катализ*. М.: Наука; 1986. 304 с.
4. Фишер Р., Нойман Х. *Автоэлектронная эмиссия полупроводников*. М.: Наука; 1971. 216 с.
5. Семенов И. Н., Богданов Р. В. *Энергия и химический процесс*. Л.: Химия; 1973. 112 с.
6. Дмитриев И. С. *Симметрия в мире молекул*. Ленинградское отделение: Химия; 1976. 128 с.
7. Голиков Г. А. *Руководство по физической химии*. М.: Высшая школа; 1988. 383 с.
8. Полторак О. М. *Термодинамика в физической химии*. М.: Высшая школа; 1991. 319 с.
9. Митрофанов В. В., Фогель В. А. *Физика и химия полупроводников*. Л.: Судостроение; 1965. 219 с.
10. Муратов Т. Т. Эффект компенсации роста времени жизни носителей заряда в полупроводниках в магнитном поле. *Физика и техника полупроводников*. 2022;56(11): 1055–1059. <https://doi.org/10.21883/ftp.2022.11.54255.4350>
11. Муратов Т. Т. Статистический подход к процессу туннельной ионизации примесных центров вблизи гетерограницы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 529–534. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>
12. Муратов Т. Т. Влияние эффекта Зеемана на процесс трехчастичной рекомбинации в ультрахолодной плазме. *Известия вузов. Физика*. 2023;66(8): 74–79. <https://doi.org/10.17223/00213411/66/8/9>
13. Рейсленд Дж. *Физика фононов*. М.: Мир; 1975. 367 с.
14. Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Неадиабатическое хемо-электронное преобразование энергии в диоде Шоттки. *Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2015». Часть 4. МИРЭА. 1–5 декабря 2015, Москва. М.: 2015. с. 101–104.*
15. Машкина Е. С. $1/f^2$ шум как предвестник структурных перестроек вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 362–366. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>
16. Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясиевич И. Н. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*. Санкт-Петербург: Изд-во “Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН”; 1997. 367 с.
17. Гранкин Д. В. Энергетическая эффективность преобразования химической энергии в электрическую диодом Шоттки с наноразмерной по толщине пленкой металла. *Материалы международной научно-технической конференции. INTERMATIC-2016. Часть 1. МИРЭА. 21–25 ноября 2016, Москва. М.: 2016. с. 108–112.*
18. Moony P. M. Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1990; 67(3): R1–R26. <https://doi.org/10.1063/1.345628>
19. Стыров В. В. Неравновесная генерация горячих электронов в металле в химической реакции на границе жидкость-металл. *Письма в журнал технической физики*. 2015;41(4): 86–95. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24196337>
20. Стыров В. В., Симченко С. В. Наноразмерные структуры с p-n-переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров. *Письма в журнал технической физики*. 2013;39(13): 85–94.

Информация об авторе

Муратов Темур Ташкабаевич, доктор философии по физико-математическим наукам, старший преподаватель кафедры физики Национального педагогического университета Узбекистана имени Низами (Ташкент, Республика Узбекистан).

<https://orcid.org/0000-0002-0905-6620>
temurmuratov1977@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2025; одобрена после рецензирования 20.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 535

Научная специальность ВАК - 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.3.6. Оптика; 1.3.21. Медицинская физика; 1.5.2. Биофизика
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

Фотолюминесцентные свойства наночастиц пористого кремния: синтез, характеристика и визуализация в клетках

Д. А. Назаровская¹, С. Ю. Турищев², С. С. Титова², А. А. Шатов¹, П. А. Тюрин-Кузьмин^{1,3},
Л. А. Осминкина^{1,3}✉

¹ФГОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», физический факультет, Ленинские Горы, 1, 2, Москва 119991, Российская Федерация

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

³Институт биологического приборостроения Российской академии наук, ул. Институтская, 7, Пущино 142290, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе исследована стабильность фотолюминесцентных (ФЛ) свойств наночастиц микропористого кремния (μПК-НЧ), синтезированного методом электрохимического травления монокристаллического кремния и обработанного методом лиофильной сушки.

Экспериментальная часть: Структурный анализ показал высокопористую архитектуру образца с 2-нм порами и нанокристаллами кремния (нк-Si) размером 3–5 нм. ИК-Фурье спектроскопия выявила наличие Si–O–Si связей, что свидетельствует о поверхностном окислении нк-Si. ФЛ исследования продемонстрировали широкую полосу излучения с максимумом при 685 нм, обусловленную рекомбинацией экситонов в нк-Si. После 5 месяцев хранения спектр ФЛ сместился в коротковолновую область (655 нм) вследствие уменьшения размера нк-Si из-за окисления. Спектры комбинационного рассеяния света показали сдвиг на 1.5 см⁻¹, связанный с ограничением фононов, а также уширение спектра и частичную аморфизацию нк-Si. XANES анализ подтвердил увеличение содержания субоксидов и частичную аморфизацию структуры.

Выводы: Биологические эксперименты показали биосовместимость μПК и сохранение их ФЛ свойств, что подчеркивает их перспективность для биомедицинских приложений, таких как биовизуализация и биосенсорика.

Ключевые слова: пористый кремний, лиофильная сушка, фотолюминесценция, XANES, комбинационное рассеяние, биовизуализация

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-15-00137, <https://rscf.ru/project/24-15-00137/> (получение и исследование структурных свойств наночастиц), гранта НОШ МГУ № 23-SCH06-19 (исследование визуализации наночастиц в клетках) и гранта фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» 23-2-2-18-1 (исследование оптических свойств наночастиц).

Благодарности: Использовалось оборудование Центра коллективного пользования МГУ имени М. В. Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование».

Для цитирования: Назаровская Д. А., Турищев С. Ю., Титова С. С., Шатов А. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Осминкина Л. А. Фотолюминесцентные свойства наночастиц пористого кремния: синтез, характеристика и визуализация в клетках. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 422–432. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

✉ Осминкина Любовь Андреевна, e-mail: osminkina@physics.msu.ru

© Назаровская Д. А., Турищев С. Ю., Титова С. С., Шатов А. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Осминкина Л. А., 2025



For citation: Nazarovskaia D. A., Turishchev S. Yu., Titova S. S., Shatov A. A., Tyurin-Kuzmin P. A., Osminkina L. A. Photoluminescent properties of porous silicon nanoparticles: synthesis, characterization, and cellular imaging. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 422–432. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

1. Введение

Фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния (ПК) была впервые обнаружена в начале 1990-х годов, что вызвало значительный интерес к этому материалу благодаря его перспективам в оптоэлектронике и биомедицине [1]. Однако нестабильность ФЛ ПК во времени ограничивает его практическое применение. Основной причиной этой нестабильности является окисление поверхности ПК при воздействии окружающей среды, что приводит к снижению интенсивности ФЛ и изменению спектральных характеристик. Для стабилизации ФЛ свойств ПК применяются различные методы пассивации поверхности, включая химическую модификацию, термическое окисление и покрытие полимерными плёнками [2–6]. Эти подходы направлены на защиту поверхности ПК от окисления и сохранение его оптических свойств на длительное время. Однако выбор оптимального метода стабилизации зависит от конкретных условий эксплуатации и требуемых характеристик материала.

Наночастицы пористого кремния (ПК-НЧ) имеют большой потенциал в различных биологических приложениях, включая высокочувствительную биосенсорику [7, 8], направленную доставку лекарств [9], а также в разработке инновационных методов терапии, основанных на управляемом взаимодействии наноструктур с клетками и тканями [10, 11]. Ключевыми факторами их успеха в этих областях являются биосовместимость и низкая цитотоксичность ПК-НЧ, а также возможность точного контроля таких характеристик, как биodeградируемость, биоактивность или биоинертность, высокая пористость и развитая поверхность, обеспечивающие лёгкую функционализацию и высокую ёмкость загрузки лекарств [12].

ФЛ свойства ПК-НЧ обусловлены квантово-размерным эффектом, возникающим при уменьшении размеров кремниевых нанокристаллов до нескольких нанометров (обычно 2–7 нм). Этот эффект проявляется благодаря ограничению движения носителей заряда внутри нанокристаллов, что приводит к увеличению ширины запрещённой зоны и смещению спектра люминесценции в видимую область, чаще всего в красно-оранжевый диапазон. Дополнительно наличие поверхностных дефектов и хи-

мическая природа поверхности (например, наличие гидридных или оксидных групп) также влияют на интенсивность и спектральное распределение ФЛ [13–15].

ФЛ свойства ПК-НЧ имеют широкий спектр применения особенно в биомедицине и диагностике. Благодаря высокой интенсивности люминесценции и возможности возбуждения в широком спектральном диапазоне, такие наночастицы используются как контрастные агенты для визуализации клеток и тканей. Это позволяет отслеживать их поведение *in vitro* и *in vivo* с использованием стандартных люминесцентных методов, таких как флуоресцентная и люминесцентная микроскопия [16–18].

Размер пор ПК-НЧ играет ключевую роль в определении их физико-химических свойств и, следовательно, биомедицинского потенциала. В зависимости от размера пор пористый кремний подразделяют на три категории: микропористый (размер пор менее 2 нм), мезопористый (размер пор от 2 до 50 нм) и макропористый (размер пор более 50 нм). Для микропористых ПК-НЧ характерна быстрая биodeградация в физиологических условиях, что ограничивает их применимость для долговременной доставки, но делает полезными для задач краткосрочной терапии. Мезопористые структуры обеспечивают оптимальный баланс между скоростью деградации и ёмкостью для загрузки молекул, включая лекарственные вещества, белки и ДНК. Они широко используются для доставки препаратов и создания сенсоров. Макропористые структуры, благодаря своей большой пористости, в основном применяются в фотонике, фильтрации и других инженерных приложениях, но реже находят использование в биомедицине из-за ограниченной способности эффективно удерживать биологически активные вещества [15].

Размер нанокристаллов в ПК, формирующихся в результате электрохимического травления с-Si, играет ключевую роль в определении его ФЛ свойств, тогда как размер пор в большей степени влияет на транспортные и адсорбционные характеристики материала. В микропористых структурах формируются нанокристаллы кремния размером 2–5 нм, в которых проявляется выраженный квантово-размерный эффект. Напротив, в мезопористых и макропори-

стых пленках, также образующихся в результате электрохимического травления, нанокристаллы кремния имеют значительно больший размер. Это ослабляет или полностью устраняет квантово-размерный эффект, снижая интенсивность или даже исключая ФЛ. Таким образом, высокая интенсивность ФЛ микропористых пленок кремния позволяет использовать их в качестве контрастных агентов для диагностики и биовизуализации, а также в качестве активных элементов для сенсоров и оптоэлектронных устройств [19].

Если размеры ПК-НЧ пор очень малы, то при испарении растворителя ожидается наличие больших капиллярных сил. По формуле Лапласа: $\Delta P = \frac{2\alpha}{r}$, где ΔP – разность давлений между

жидкой и паровой фазами, α – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а r – радиус капилляра (поры), максимальное значение давления увеличивается при уменьшении диаметра пор. При испарении воды из пор ПК-НЧ с размерами 2 нм могут достигаться значения давления порядка 10^2 МПа. По этой причине наноструктуры ПК с пористостью более 80 % получаются неоднородными и хрупкими. Впервые было продемонстрировано, что лиофильная сушка существенно влияет на морфологию и оптические свойства ПК и позволяет получить образцы с пористостью более 90 % с усиленной ФЛ за счет большего количества излучающих наночастиц и лучшей структуры слоев [20]. Подчеркивается, что основными преимуществами лиофильной сушки по сравнению с другими методами являются простота, отсутствие потенциально загрязняющих агентов и сохранение свойств наночастиц на протяжении длительного времени хранения. Также ранее с помощью исследования XANES Si L_{2,3} для ПК-НЧ, подвергнутых лиофилизации с последующим длительным хранением на воздухе, было показано, что процесс лиофильной сушки предотвращает глубокое окисление поверхности нанокристаллов Si, по крайней мере, на глубину более 2–3 нм [21].

Целью представленной работы является исследование состава поверхности и оптических характеристик микропористых наночастиц кремния, синтезированных методом электрохимического травления и высушенных методом лиофильной сушки, а также изучение стабильности этих свойств при хранении образцов на воздухе для их последующего использования в визуализации живых клеток.

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез микропористых кремниевых плёнок

Микропористые кремниевые плёнки (µПК) синтезировали методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (с-Si) с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 10 Ом·см. Для обеспечения равномерного и воспроизводимого травления на обратную сторону пластин наносили тонкий слой алюминия, служащий омическим контактом. Травление кремния происходило в растворе концентрированной HF (48 %) и этаноле, взятых в соотношении 1:1, при плотности тока 50 мА/см² в течение 30 мин. Полученные плёнки отслаивали в растворе HF (48 %) : этанол в соотношении 1:20 при плотности тока 4 мА/см² в течение 250 с [22].

2.2. Леофильная сушка

Отслоенные плёнки промывали дистиллированной водой для удаления остатков кислоты, трижды повторяя процесс промывки, после чего подвергали лиофильной сушке в течение 12 ч на настольной установке Advantage 2.0 ES-53. Высушенные порошки µПК хранили в закрытых стеклянных сосудах при комнатной температуре в темноте.

2.3. Исследование оптических свойств образцов

Химический состав поверхности порошка µПК изучали на ИК-Фурье спектрометре IR-8000 с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КР) и ФЛ образцов регистрировали с помощью конфокального рамановского микроскопа Confotec™ MR350. Для измерения КР использовали возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм и низкой мощностью излучения (1 мВт) для предотвращения перегрева образцов; время накопления одного спектра составляло 60 с. Спектры ФЛ регистрировали при лазерном возбуждении на 488 нм с экспозицией 10 с.

2.4. Исследование структурных свойств образцов методом рентгеновской спектроскопии (XANES)

Для исследования специфики локального атомного окружения и электронного строения наночастиц использовался метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge

Structure). Для получения спектров XANES относительно остовных $L_{2,3}$ уровня атомов кремния и К уровня атомов кислорода использовалось высокоинтенсивное излучение синхротронного источника класса «мегасайенс», которое позволяет варьировать энергию квантов излучения рентгеновского диапазона без потерь в его интенсивности. Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [23, 24]. Это делает XANES чрезвычайно чувствительным к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [25–28]. Использовалось излучение синхротрона КИСИ-Курчатов, канал НАНОФЭС (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [29]. Значения глубины анализируемого слоя поверхности составили ~ 5 нм для Si $L_{2,3}$ спектров [30] и ~ 10 нм для О К спектров [31] при аппаратном уширении 0.1 эВ. Вакуум в экспериментальных камерах составлял ~ 10^{-10} Торр. Детектировался полный выход электронов (TEY – total electron yield) при регистрации компенсационного тока образца. Угол падения синхротронного излучения составлял 90° к плоскости поверхности. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров использовалось стандартное крепление образцов на держателях типа Omicron flag type. Совместно со спектрами исследуемого образца были получены спектры от эталонных объектов: исходной пластины кристаллического кремния (с-Si) и пленки аморфного кремния на кремнии (а-Si), покрытых слоем естественного оксида SiO_2 толщиной, не превышающей 2 нм, а также 20 нм термической пленки SiO_2 на кремнии.

2.5. Получение наночастиц, исследование их морфологии

Для исследования возможности использования полученных образцов в качестве люминесцентных меток лиофильно высушенные пленки μ ПК фрагментировали до наночастиц (μ ПК-НЧ) в планетарной мельнице FRITSCH «Pulverisette 7 premium line» в этаноле течение 30 минут. После измельчения полученные растворы частиц седиментировали 24 часа для удаления крупных не перемолотых частиц, полученный супернатант использовали в эксперименте.

Для исследования размеров и структуры μ ПК-НЧ использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) LEO 912 AB, напряже-

ние ускорения электронов $E = 100$ кВ. Для съемки ПЭМ каплю суспензии μ ПК-НЧ в этаноле помещали на 3 мм медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали в вакууме в течение 10 минут.

2.6. Люминесцентная конфокальная микроскопия

Мезенхимальные стволовые клетки (МСК) выделяли из абдоминальной подкожной жировой ткани человека, которую получали при проведении бариатрических операций, проводимых в медицинском научно-образовательном институте МГУ имени М. В. Ломоносова. Все пациенты были женского пола, средний возраст 39 ± 7 лет, индекс массы тела 22 ± 1 . От каждого донора было получено добровольное информированное согласие. Локальный этический комитет медицинского научно-образовательного института МГУ имени М. В. Ломоносова (IRB00010587, Москва, Россия) одобрил протокол исследования (решение № 4 от 4 июня 2018 года). Клетки выделяли путем ферментативного разрушения коллагенового матрикса согласно описанным ранее протоколам [32, 33]. Образцы подкожной жировой ткани (0.5–5 мл), полученные во время операции, гомогенизировали и переваривали в растворе коллагеназы I (200 ед./мл; Worthington Biochemical; США) и диспазы (40 ед./мл; Sigma-Aldrich, США) при перемешивании в течение 30–40 мин при 37°C . Затем ткань центрифугировали при 200 g в течение 10 мин, после чего удаляли супернатант. Осадок, содержащий МСК, лизировали в гипотонических условиях для разрушения эритроцитов (при этом МСК выживают), фильтровали через сито (BD Falcon Cell Strainer, 100 мкм; BD, США) и центрифугировали при 200 g в течение 10 мин. Полученный осадок ресуспендировали в культуральной среде и далее культивировали по мере роста клеток.

МСК культивировали в среде ДМЕМ с низкой глюкозой 1 г/л (ПанЭко, Россия), содержащей 10 % фетальной бычьей сыворотки (HyClone, Cytiva, США), 1 % раствора антибиотика-антимикотика (HyClone, Cytiva, США) при 37°C в инкубаторе, в котором поддерживалось 5 % CO_2 (Binder, Туттлинген, Германия). Клетки пассировали при 80–90 % конфлюентности с использованием раствора Версен (ПанЭко, Россия) и раствора трипсина (ПанЭко, Россия). Для экспериментов использовали МСК, культивированные до 5–6 пассажей. Для подтверждения мультипотентности МСК окрашивали на поверхность

ные маркеры CD73, CD90, CD105, CD34 и индуцировали в остеогенную, адипогенную и хондрогенную дифференцировку, как было описано ранее [34].

Для микроскопии клетки высаживали на конфокальные чашки накануне для полного распластывания в течение ночи, после чего к ним добавляли μ ПК-НЧ. Частицы инкубировали с клетками в течение 10 часов до начала съемки. Для визуализации наночастиц, вошедших в клетку, использовали конфокальный люминесцентный микроскоп Zeiss LSM780, оборудованный объективом Plan-Apochromat 63x/1.40 Oil DIC с возбуждением люминесценции диодным лазером 405 нм, регистрацией собственной люминесценции наночастиц в диапазоне 409–700 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), демонстрирующая морфологию синтезированных μ ПК-НЧ.

Изображение подтверждает наличие развитой пористой структуры материала. Размер отдельных наночастиц оценивается в диапазоне 100–200 нм. На микрофотографии также заметна неоднородность структуры пор образцов, что может быть связано с условиями их синтеза и лиофильной сушки.

На рис. 2 представлен ИК-спектр пропускания μ ПК, на котором наблюдаются характерные

полосы поглощения, связанные с Si-O-Si группами. Полоса около 460 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям Si-O-Si связей, тогда как полоса вблизи 840 см^{-1} указывает на симметричные валентные колебания. Антисимметричные валентные колебания Si-O-Si фиксируются в диапазоне 1050 см^{-1} , что подтверждает наличие оксидной поверхности, сформированной в процессе лиофильной сушки и хранения образцов на воздухе.

На рис. 3 представлены спектры XANES Si $L_{2,3}$ эталонных образцов (кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и термической плёнки SiO_2) и исследуемого порошка μ ПК. Для спектра кристаллического кремния c-Si характерна выраженная тонкая структура (область А), связанная со спин-дублетным расщеплением основного $L_{2,3}$ уровня кремния с энергией 0.6 эВ. Эта структура отражает высокую упорядоченность атомной решётки c-Si.

Область А для эталона аморфного кремния имеет более простую тонкую структуру в силу размытия плотности электронных состояний. В области энергии квантов синхротронного излучения до 104 эВ эталонного образца термической плёнки SiO_2 край поглощения отсутствует. В то же время для изученного порошка μ ПК край поглощения надежно детектируется ($h\nu < 104\text{ эВ}$) однако не имеет выраженных особенностей тонкой структуры А, как у кристаллического c-Si и выше по интенсивности, чем для эталонного a-Si (рис. 3б). Это свидетельствует об определенном

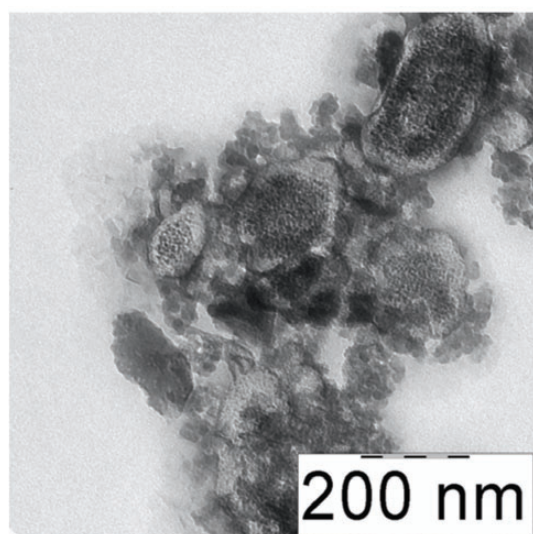


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ μ ПК-НЧ

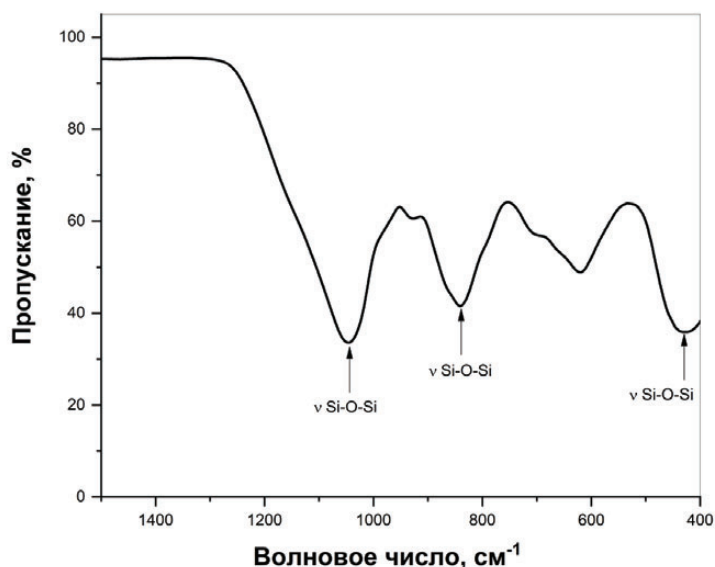


Рис. 2. ИК-спектр пропускания μ ПК. На спектре отмечены полосы, соответствующие валентным колебаниям связей Si-O-Si

разупорядочении в структурной сетке атомов кремния, сигнал от которых тем не менее присутствует в зарегистрированных спектрах. Из сопоставления тонкой структуры эталонных спектров с-Si и а-Si, покрытых естественным оксидом, а также термической пленки SiO_2 со спектром порошка для энергии квантов синхротронного излучения выше 104 эВ (характерные особенности В и С) наблюдается тонкая структура, соответствующая, в целом, атомам кремния, связанным с атомами кислорода. В тоже время для спектра порошка $\mu\text{ПК}$ (рис. 3а) заметно относительное увеличение интенсивности спектра в диапазоне энергий от 104 до 105 эВ по сравнению с данными эталонов. Завышение интенсивности спектров в этом энергетическом диапазоне, как правило, свидетельствует о вкладе субоксидов кремния в состав изучаемого слоя поверхности $\mu\text{ПК}$ [25, 28]. Об отклонениях от стехиометрии диоксида кремния также свиде-

тельствует нарушенное соотношение интенсивностей особенностей В и С для образца порошка $\mu\text{ПК}$ по сравнению с данными для эталонов. Наконец, о возможном вкладе субоксидов кремния свидетельствует уширенная особенность С (рис. 3б). Дополнительная особенность спектра порошка при энергиях около 108 эВ (вблизи особенности С) является результатом частичной зарядки поверхности при регистрации тока утечки (тока образца). Ранее различные эффекты «обращения» интенсивности особенностей тонкой структуры спектров $\text{Si } L_{2,3}$ XANES наблюдались в ряде работ [36, 37] и связывались с эффектами взаимодействия синхротронного излучения со структурами на основе кремния и его соединений. Спектры ОК XANES представлены на рис. 3б для термической пленки SiO_2 и порошка. Соотношение положений и распределения относительных интенсивностей основных особенностей тонкой структуры А, В и С свидетельствует

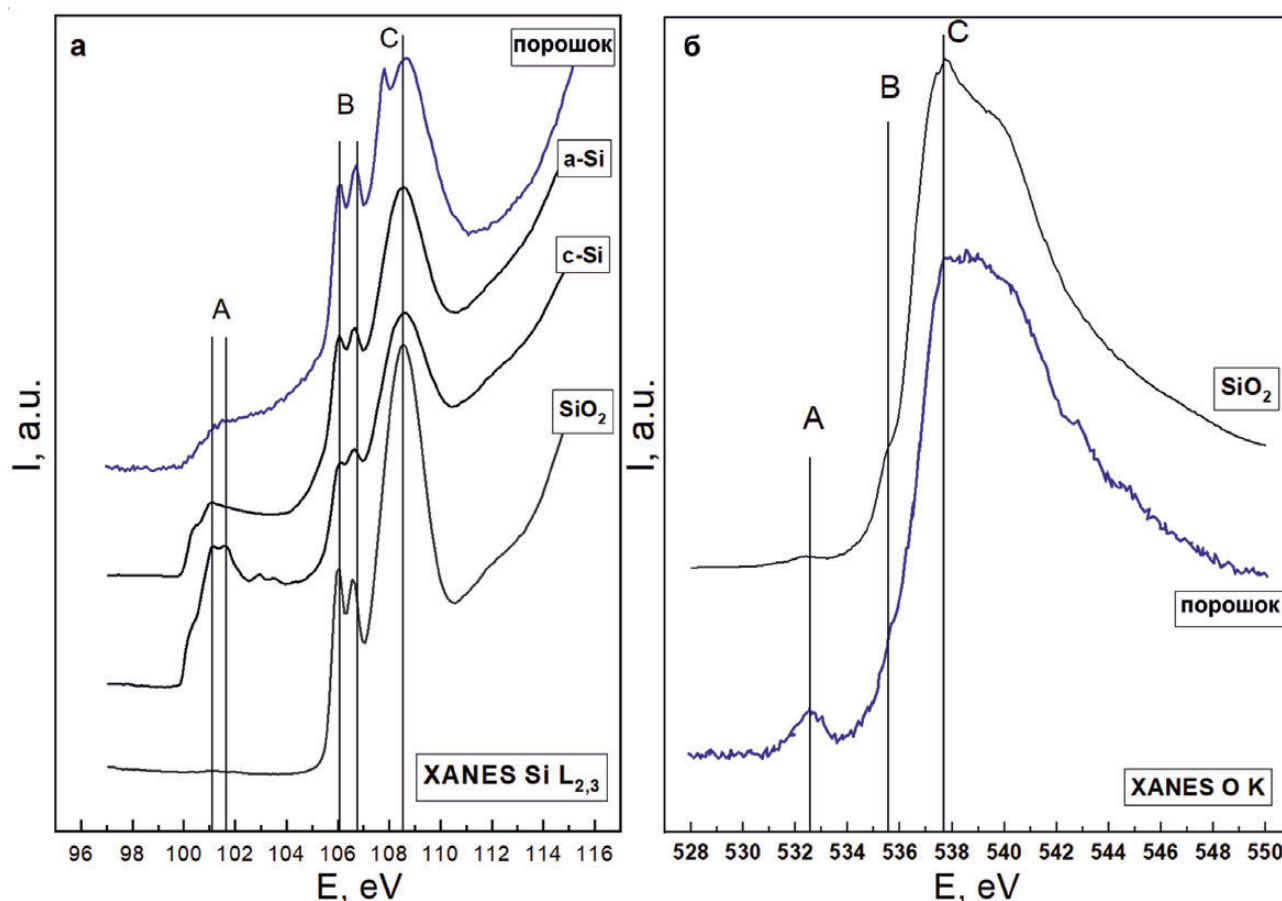


Рис. 3. (а) Спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ для порошка $\mu\text{ПК}$ -НЧ и эталонных образцов: кристаллического кремния (с-Si), аморфного кремния (а-Si) и термической плёнки SiO_2 . Области А, В и С соответствуют особенностям, связанным с атомами кремния и их связями с кислородом. (б) Спектры XANES О К для порошка $\mu\text{ПК}$ -НЧ и термической плёнки SiO_2 . Относительное увеличение интенсивности особенности А у порошка указывает на отклонения от стехиометрического состава SiO_2

о том, что частички порошка покрыты преимущественно SiO_2 . Однако увеличенная интенсивность особенности А свидетельствует об отклонениях в оксиде кремния от стехиометрического SiO_2 [38, 39], что хорошо коррелирует с данными спектроскопии $\text{Si L}_{2,3}$ края.

Таким образом, спектры XANES $\text{Si L}_{2,3}$ и O K (рис. 3) показывают, что $\mu\text{ПК}$ характеризуется разупорядочением атомной решётки кремния, наличием субоксидов и отклонением от стехиометрического состава SiO_2 , что указывает на сложную и неоднородную поверхностную структуру образцов.

На рис. 4 представлен спектр ФЛ $\mu\text{ПК}$ для свежеприготовленных образцов (красная кривая) и после 5 месяцев хранения на воздухе (синяя кривая).

Спектр свежеприготовленных образцов характеризуется широкой полосой с максимумом в области 685 нм, что обусловлено излучательной аннигиляцией экситонов в кремниевых нанокристаллах (нк-Si). Ширина спектра объясняется распределением размеров нанокристаллов, что типично для таких материалов.

Положение максимума ФЛ связано со средним размером нанокристаллов d согласно эмпирической формуле [3]:

$$E(d) = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}}, \quad (1)$$

где E_0 — ширина запрещенной зоны в c-Si (1.12 эВ). Рассчитанный из спектров ФЛ по фор-

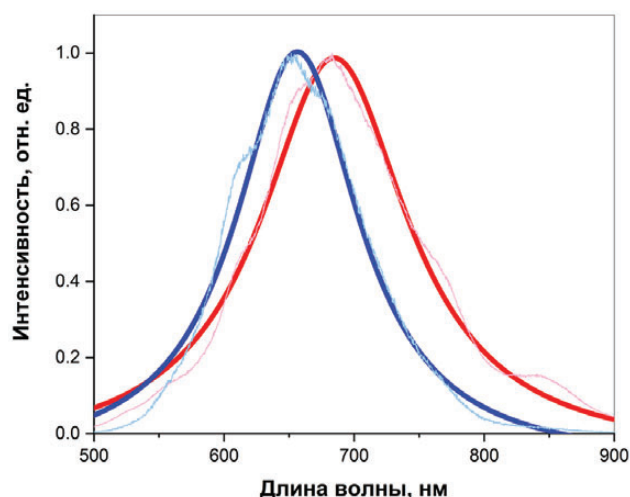


Рис. 4. Спектр ФЛ $\mu\text{ПК}$, свежеприготовленных образцов (красный) и после 5 месяцев хранения на воздухе (синий). Толстой линией представлена аппроксимация Лоренцианом экспериментального спектра (тонкая линия)

муле (1) средний диаметр нанокристаллов в свежеприготовленных образцах составил 3.8 нм.

После 5 месяцев хранения спектр сдвигается в коротковолновую область (максимум на 655 нм), что указывает на уменьшение среднего размера нанокристаллов до 3.3 нм. Это может быть связано с постепенным окислением кремниевых нанокристаллов на воздухе, что приводит к увеличению доли оксидной фазы и сокращению их эффективного размера.

На рис. 5 представлены спектры КР для свежеприготовленного порошка $\mu\text{ПК}$ (а) и после 5 месяцев хранения на воздухе (б). Интенсивный пик на обоих спектрах соответствует рассеянию на фонах кремниевой решётки. Из-за квантового ограничения фононов в нк-Si малого размера, наблюдаемый пик сдвинут в низкочастотную область относительно значения для c-Si (520.5 см^{-1}) на величину $\Delta\omega = 1.5 \text{ см}^{-1}$. Это подтверждает присутствие нанокристаллов кремния в структуре образцов.

Для точного определения положения пика спектры были аппроксимированы функцией Лоренца, что позволило рассчитать средний размер нанокристаллов с использованием эмпирической формулы [40]:

$$d = 0.543 \left(\frac{52.3}{\Delta\omega} \right)^{0.63}. \quad (2)$$

Вычисленный средний диаметр нанокристаллов для свежеприготовленных образцов составил 5.3 нм. После хранения на воздухе положение пика КР остаётся практически неизменным, что указывает на сохранение общего размера нанокристаллов. Однако наблюдается уширение спектра с формированием низкочастотного плеча, что связано с частичной аморфизацией нанокристаллов вследствие поверхностного окисления [41].

Деконволюция спектров позволила оценить соотношение фаз: доли кристаллической и аморфной фаз порошка после хранения составляют 46.3 и 53.7 % соответственно. Эти изменения подтверждают, что окисление поверхности приводит к структурной неоднородности, сопровождающейся частичной потерей кристаллической упорядоченности.

Следует отметить, что различия между размерами нк-Si, рассчитанными по данным ФЛ и КР, связано с разной чувствительностью методов к поверхностным процессам, состоянию окисления и фазовому составу нанокристаллов. ФЛ от-

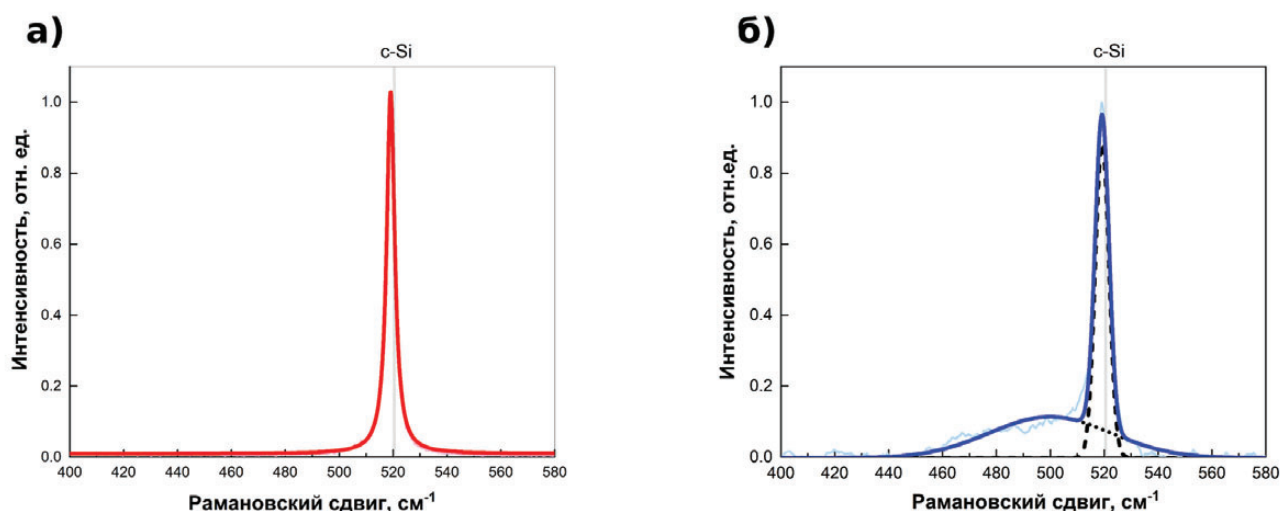


Рис. 5. Спектр КР μ ПК, свежеприготовленных (а), и после 5 месяцев хранения на воздухе (б). Толстой линией на (а) представлена аппроксимация Лоренцианом экспериментального спектра (тонкая линия). Толстой линией на (б) представлена аппроксимация и штихами деконволюция экспериментального спектра (тонкая линия)

ражает средний «эффективный» размер, включая влияние окисления, тогда как КР характеризует размеры упорядоченной части кристаллической решетки материала.

Наличие фотолюминесцентных свойств у μ ПК позволяет использовать их в качестве люминесцентных меток для визуализации клеток. На рис. 6 представлена микроскопия клеток МСК после 10 часов инкубации с μ ПК-НЧ.

На рис. 6б четко видно эффективное свечение μ ПК-НЧ, локализующихся в цитоплазме клеток, таким образом, при инкубации с клетками частицы не теряют свои ФЛ свойства.

4. Заключение

В данной работе исследованы морфологические, структурные и оптические свойства μ ПК-НЧ, синтезированных методом электрохимического травления с последующей лиофильной сушкой. Методами просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что порошки μ ПК обладают развитой пористой архитектурой с нанокристаллами кремния размером около 4–5 нм. Поверхность образцов характеризуется наличием оксидных групп, что подтверждено данными ИК- и XANES-спектроскопии.

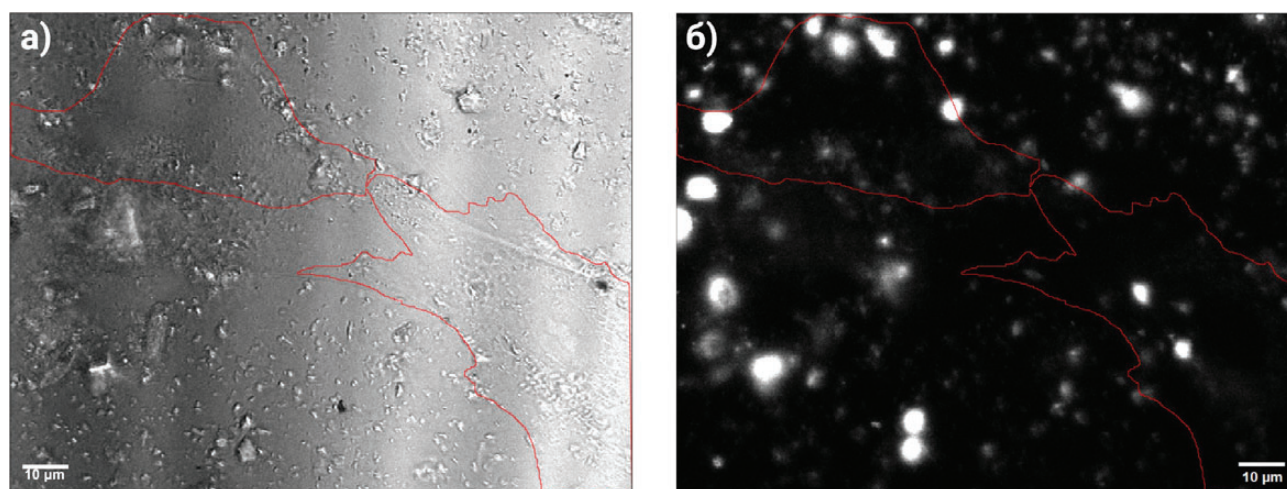


Рис. 6. Изображения живых клеток МСК после 10 ч инкубации с μ ПК-НЧ: (а) в светлом поле; (б) в фотолюминесцентном канале. Красными линиями отмечены границы клеток. Размер шкалы 10 мкм

Анализ ФЛ образцов показал, что нанокристаллы сохраняют люминесцентные свойства после 5 месяцев хранения на воздухе. При этом наблюдался сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область, связанный с уменьшением эффективного размера нанокристаллов, вероятно, вследствие поверхностного окисления. Спектры КР дополнительно указали на частичную аморфизацию поверхности нанокристаллов в процессе хранения, проявляющуюся в уширении полосы и появлении низкочастотного плеча, что согласуется с процессами окисления. Фотолюминесцентные свойства μ ПК-НЧ, сохраняющиеся при взаимодействии с мезенхимальными стволовыми клетками, подтверждают их перспективность для биовизуализации и разработки биосенсоров.

Важно отметить, что результаты работы демонстрируют эффективность лиофильной сушки как метода сохранения структурных и оптических характеристик μ ПК-НЧ при хранении, что поддерживает их пригодность для дальнейшего применения в биомедицине и оптике.

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. Cullis A. G., Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*. 1991;353(6342): 335–338. <https://doi.org/10.1038/353335a0>
2. Lauerhaas J. M., Sailor M. J. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science*. 1993;261(5128): 1567–1568. <https://doi.org/10.1126/science.261.5128.1567>
3. Gongalsky M. B., Kargina J. V., Cruz J. F., ... Sailor M. J. Formation of Si/SiO₂ luminescent quantum dots from mesoporous silicon by sodium tetraborate/citric acid oxidation treatment. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7: 165. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00165>
4. Salonen J., Mäkilä E. Thermally carbonized porous silicon and its recent applications. *Advanced Materials*. 2018;30(24): 1703819. <https://doi.org/10.1002/adma.201703819>
5. Erogbogbo F., Yong K. T., Roy I., Xu G., Prasad P. N., Swihart M. T. Biocompatible luminescent silicon quantum dots for imaging of cancer cells. *ACS Nano*. 2008;2(5): 873–878. <https://doi.org/10.1021/nn700319z>
6. Morozova S., Alikina M., Vinogradov A., Pagliaro M. Silicon quantum dots: synthesis, encapsulation, and application in light-emitting diodes. *Frontiers in Chemistry*. 2020;8: 191. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00191>
7. Sobina I. O., Tyurin-Kuzmin P. A., Pervushin N. V., ... Osminkina L. A. Gold-modified silicon microneedles for real-time SERS analysis and drug delivery at single-cell resolution. *Microchemical Journal*. 2025;2015: 114178. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114178>
8. Nazarovskaia D. A., Domnin P. A., Gyuppenen O. D., ... Osminkina L. A. Advanced bacterial detection with SERS-active gold-and silver-coated porous silicon nanowires. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2023;87(Suppl 1): S41–S46. <https://doi.org/10.1134/S1062873823704385>
9. Waggoner L. E., Kang J., Zuidema J. M., ... Kwon E. J. Porous silicon nanoparticles targeted to the extracellular matrix for therapeutic protein delivery in traumatic brain injury. *Bioconjugate Chemistry*. 2022;33(9): 1685–1697. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.2c00305>
10. Osminkina L. A., Timoshenko V. Y. Porous silicon as a sensitizer for biomedical applications. *Open Material Sciences*. 2016;3(1). <https://doi.org/10.1515/mesbi-2016-0005>
11. Zeng Q., Han K., Zheng C., ... Lu T. Degradable and self-luminescence porous silicon particles as tissue adhesive for wound closure, monitoring and accelerating wound healing. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022;607: 1239–1252. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.092>
12. Santos H. A. (ed.). *Porous silicon for biomedical applications (second edition)*. The United Kingdom: Woodhead Publishing; 2021. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821677-4.00007-0>
13. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*. 1997;82(3): 909–965. <https://doi.org/10.1063/1.366536>
14. Skorb E. V., Andreeva D. V., Möhwald H. Generation of a porous luminescent structure through ultrasonically induced pathways of silicon modification. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;21(51): 5138–5142. <https://doi.org/10.1002/anie.201105084>
15. Sailor M. J. (ed.). *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co.; 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527641901>
16. Park J. H., Gu L., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N., Sailor M. J. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*. 2009;8: 331–336. <https://doi.org/10.1038/nmat2398>
17. Gu L., Hall D. J., Qin Z., ... Sailor M. J. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles. *Nature communications*. 2013;4(1): 2326. <https://doi.org/10.1038/ncomms3326>
18. Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., ... Осминкина Л. А. Фотолюминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>
19. Kelly T. L., Gao T., Sailor M. J. Carbon and carbon/silicon composites templated in rugate filters for the

adsorption and detection of organic vapors. *Advanced Materials*. 2011;15(23): 1776–1781. <https://doi.org/10.1002/adma.201004142>

20. Amato G., Brunetto N., Parisini A. Characterisation of freeze-dried porous silicon. *Thin Solid Films*. 1997;297(1-2): 73–78. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09412-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09412-6)

21. Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., ... Turishchev S. Yu. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air-or freeze-drying conditions. *Materials Letters*. 2022;312: 131608. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131608>

22. Kim D., Kang J., Wang T., ... Sailor M. J. Two-photon in vivo imaging with porous silicon nanoparticles. *Advanced Materials*. 2017;29(39): 1703309. <https://doi.org/10.1002/adma.201703309>

23. Stohr J. (ed.). *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin, Germany: Springer International Publishing; 1996.

24. Bunker G. (ed.). *Introduction to XAFS*. Cambridge, the United Kingdom: Cambridge University Press; 2010.

25. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Elipe A. R. Electronic state characterization of SiOx thin films prepared by evaporation. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 113714. <https://doi.org/10.1063/1.1927278>

26. Liu L., Sham T. K. The effect of thermal oxidation on the luminescence properties of nanostructured silicon. *Small*. 2012;8: 2371–2380. <https://doi.org/10.1002/smll.201200175>

27. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9: 8066. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>

28. Паринова Е. В., Федотов А. К., Коюда Д. А., ... Турищев С. Ю. Изучение особенностей формирования композитных структур на основе столбиков никеля в матрице диоксида кремния с помощью синхротронных XANES исследований в режиме регистрации выхода электронов или фотонов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 116–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/726>

29. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G. Nano PES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15: 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>

30. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1996;99(4): 303–312. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)

31. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*. 1988;37: 2450–2464. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>

32. Mushahary D., Spittler A., Kasper C., Weber V., Charwat V. Isolation, cultivation, and characterization of

human mesenchymal stem cells. *Cytometry Part A*. 2018;93(1): 19–31. <https://doi.org/10.1002/cyto.a.23242>

33. Kulebyakin K., Tyurin-Kuzmin P., Sozaeva L., ... Vorontsova M. Dynamic balance between pth1r-dependent signal cascades determines its pro-or anti-osteogenic effects on MSC. *Cells*. 2022;11(21): 3519. <https://doi.org/10.3390/cells11213519>

34. Kulebyakin K., Tyurin-Kuzmin P., Efimenko A., ... Tkachuk V. Decreased insulin sensitivity in telomerase-immortalized mesenchymal stem cells affects efficacy and outcome of adipogenic differentiation in vitro. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*. 2021;9: 662078. <https://doi.org/10.3389/fcell.2021.662078>

35. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., ... Домашевская Э. П. Электронное строение и состав поверхностных слоев многослойных нанопериодических структур а-Si/ZrO₂ и а-SiOx/ZrO₂ по данным синхротронных исследований. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 558–567. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27474862>

36. Watanabe M., Ejima T., Miyata N., Imazono T., Yanagihara M. Studies of multilayer structure in depth direction by soft X-ray spectroscopy. *Nuclear Science and Techniques*. 2006;17(5): 257–267. [https://doi.org/10.1016/S1001-8042\(06\)60048-1](https://doi.org/10.1016/S1001-8042(06)60048-1)

37. Turishchev S. Y., Terekhov V. A., Koyuda D. A., ... Mashin A. I. Synchrotron investigation of the multilayer nanopariodical Al₂O₃/SiO₂/Al₂O₃/SiO₂:Si structure formation. *Surface and Interface Analysis*. 2012;44(8): 1182–1186. <https://doi.org/10.1002/sia.4868>

38. Turishchev S. Y., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(1): 8066. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>

39. Engelhorn K., Recoules V., Cho B. I., ... Heimann P. A. Electronic structure of warm dense silicon dioxide. *Physical Review B*. 2015;91(21): 214305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214305>

40. Zi J., Zhang K., Xie X. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals. *Physical Review B*. 1997;55(15): 9263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9263>

41. Canham L. T. (ed.). *Handbook of porous silicon*. Berlin, Germany: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>

Информация об авторах

Назаровская Дарья Андреевна, аспирант, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-8151-9602>
nazarovskaia.da22@physics.msu.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., заведующий кафедрой общей физики и физического материаловедения, физический факультет, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Титова София Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики и физического материаловедения, физический факультет, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>
titova@phys.vsu.ru

Шатов Артур Анатольевич, студент, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

mr.ArturSh@mail.ru

Тюрин-Кузьмин Петр Алексеевич, д. б. н., доцент, факультет фундаментальной медицины, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (г. Пущино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1901-1637>
tyurinkuzminpa@my.msu.ru

Осминкина Любовь Андреевна, к. ф.-м. н., вед. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (г. Пущино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>
osminkina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.3.11. Физика полупроводников

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13019>

Исследование кинетики фотолюминесценции объемных слоев GaPN и GaPNAs на подложках кремния, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Е. В. Никитина^{1,2}, А. К. Кавеев¹, В. В. Федоров², Е. В. Пирогов², А. М. Надточий³,
Е. И. Василькова^{2✉}, Н. В. Крыжановская³, М. С. Соболев²

¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

²ФГБУВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»,
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Союза Печатников, д. 16, Санкт-Петербург 190008, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Целью работы является исследование объемных слоев GaPN и GaPNAs, эпитаксиально изготовленных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках кремния. Оптические свойства гетероструктур исследовались методом фотолюминесценции. Для оценки времени жизни носителей в объемных слоях GaPN и GaPNAs исследовалась фотолюминесценция с временным разрешением (кинетика фотолюминесценции).

Экспериментальная часть: Проведено исследование влияния буферного слоя на характеристики гетероструктур. Интенсивность фотолюминесценции в объемном слое GaPN для структур с буферным слоем, выращенным с использованием метода «эпитаксии с повышенным темпом миграции» (MEE-GaP буфер), и буферным слоем GaP, выращенным с постепенным поднятием ростовой температуры от 450 до 600 °С, практически совпадает.

Выводы: Показано, что время жизни неосновных носителей заряда в объемном слое GaPN, выращенном на кремниевой подложке, связано в большей мере с дефектами, созданными во время внедрения азота в решетку GaP, а не с дефектами, вызванными ростом на кремниевой подложке.

Ключевые слова: разбавленные нитриды, GaPN(As), фотолюминесценция, кремниевая подложка

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>). Оптические исследования фотолюминесценции с временным разрешением проводились на уникальной научной установке «Комплексный оптоэлектронный стенд» НИУ ВШЭ- Санкт-Петербург.

Для цитирования: Никитина Е. В., Кавеев А. К., Федоров В. В., Пирогов Е. В., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В., Соболев М. С. Исследование кинетики фотолюминесценции объемных слоев GaPN и GaPNAs на подложках кремния, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 433–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13019>

For citation: Nikitina E. V., Kaveev A. K., Fedorov V. V., Pirogov E. V., Nadtochiy A. M., Vasilkova E. I., Kryzhanovskaya N. V., Sobolev M. S. Study of photoluminescence kinetics in bulk GaPN and GaPNAs layers on silicon substrates grown by molecular beam epitaxy. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 433–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13019>

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

© Никитина Е. В., Кавеев А. К., Федоров В. В., Пирогов Е. В., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В., Соболев М. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Твердые растворы тройных и четверных соединений $A^{III}B^V N$ с мольной долей азота на уровне нескольких процентов формируют новое семейство перспективных материалов для оптоэлектронных устройств – так называемые «разбавленные нитриды». Эти твердые растворы перспективны для создания оптоэлектронных приборов на основе кремния, например, светодиодов, фотодетекторов, лазеров, а также высокоэффективных многопереходных солнечных элементов [1]. Добавление менее одного процента атомной доли азота в решетку фосфида галлия (GaP) приводит к возникновению прямозонного материала GaPN. Увеличение мольной доли азота в тройных и четверных соединениях $A^{III}B^V N$ приводит к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны с одновременным уменьшением постоянной решетки [2, 3]. Такая необычная особенность разбавленных нитридов возникает из-за того, что при замещении небольшой доли элементов пятой группы (P и/или As) атомами N в таких растворах существенно модифицируется зона проводимости, а именно происходит ее расщепление и образование двух непараболических подзон (E^- и E^+). Модель межзонного взаимодействия (Band Anticrossing Model, BAC-модель, модель антипересечения зон), описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена и развита в работе [4]. Добавление атомов мышьяка в GaPN и создание четверного твердого раствора при варьировании соотношения элементов пятой группы позволяет изменять ширину запрещенной зоны в широком диапазоне от 1.5 до 2.0 эВ, сохраняя при этом соответствие решетки кремниевым подложкам [5]. Однако экспериментальные исследования демонстрируют низкое время жизни неосновных носителей заряда в активных слоях GaPNAs, выращенных на подложках фосфида галлия и кремния методами MOCVD [6] и MBE [7], что связано с образованием большого числа дефектов. Снижение плотности дефектов в твердых растворах GaPN(As), выращенных на подложках кремния, возможно при оптимизации конструкции буферных слоев, а также оптимизации параметров эпитаксиального выращивания слоев разбавленных нитридов. Сложность формирования буферных слоев фосфида галлия на поверхности кремния связана с возможностью возникновения химической реакции на границе этих материалов: атомы галлия могут растравливать поверхность кремния, приводя к

образованию ямок [8]. Широко распространенным в настоящее время для создания переходного слоя между подложкой кремния и активным слоем на основе разбавленных нитридов является метод эпитаксиального роста с повышенной миграцией MEE-GaP буфер [9], при котором потоки фосфора и галлия при пониженной температуре подаются на подложку поочередно, однако данный технологический прием неизбежно снижает ресурс заслонок установки молекулярно-пучковой эпитаксии [10]. Альтернативным методом эпитаксиального создания буферных слоев GaP на кремниевой подложке, как показано в работе [11], может служить рост буферного слоя, состоящего из низкотемпературного (440 °C) и высокотемпературного (580 °C) слоев объемного GaP.

В нашей работе были изучены характеристики гетероструктур, содержащих в качестве активного слоя объемный слой тройного GaPN или четверного GaPN(As) твердого раствора, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на кремниевых подложках, методами фотолюминесценции, рентгеновской дифрактометрии, а также исследовалась фотолюминесценция с временным разрешением (кинетика фотолюминесценции).

2. Экспериментальная часть

Исследуемые эпитаксиальные структуры были изготовлены методом МПЭ на установке Veeco Gen III с высокочастотным источником индуктивно связанной азотной плазмы на подложках Si (001) с разориентацией на 4° в направлении [100]. Использование разориентированных в направлении [100] кремниевых подложек необходимо для предотвращения появления антифазных областей на гетерогранице кремний – фосфид галлия. С той же целью на поверхность кремния осаждался монослой фосфора после отжига подложки в ростовой камере.

Исследуемые образцы представляли собой объемный слой тройного или четверного твердого раствора материала GaPN(As), выращенный на буферном слое. Образец №1 имеет MEE-GaP буферный слой на основе 45 периодов послойного роста галлия и фосфора [9] и последующего слоя GaP 50 нм, выращенного при температуре 450 °C. Буферный слой остальных образцов имеет тонкий подслой (1 нм) AlP, выращенный при температуре 450 °C, затем слой GaP с постепенным поднятием ростовой температуры до 600 °C. Слой AlP в образцах служит для предо-

твращения протравливания поверхности кремниевой подложки атомами галлия. Слой GaPN для образцов № 1 и № 2 выращивался в одинаковых ростовых условиях, где поток азота составлял 0.3 мл/мин. В образце № 3 для увеличения мольной доли азота в слое GaPN была увеличена мощность высокочастотного азотного источника с 225 Вт (для образцов № 1 и №2) до 250 Вт при потоке азота 0.35 мл/мин. В образце № 4 выращивался слой GaPNAs, при этом мощность высокочастотного азотного источника составляла 250 Вт при таком же потоке азота, а соотношение потока мышьяка к суммарному потоку мышьяка и фосфора составляло 0.1.

Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при помощи установки компании Ascent Optical Technologies. Структуры исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне от 500 до 800 нм при комнатной температуре. Для оптической накачки структур использовался твердотельный лазер с длиной волны 266 нм в непрерывном режиме работы с плотностью мощности оптической накачки 12 Вт/см^2 .

Исследование ФЛ с временным разрешением проводилось методом ап-конверсии на установке дифференциального измерения кинетики флуоресценции в видимом диапазоне FOG-100-DX-IR. Для стробирования и накачки образцов использовались лазерные импульсы длительностью 120 фс с частотой 80 МГц с длиной волны 780 нм, получаемые перестраиваемым титан-сапфировым лазером Coherent Mira 900D с максимальной средней мощностью 1.5 Вт. Для реализации накачки образцов импульс накачки пропусклся через систему удвоения частоты на основе нелинейного кристалла ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ или бората β -бария). Таким образом накачка образцов при исследовании временных зависимостей ФЛ осуществлялась на длине волны 395 нм, а стробирование производилось исходным импульсом с длиной волны – 780 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых образцов, полученные при комнатной температуре. Образцы № 1 и № 2 имеют разные буферные слои, но одинаковые ростовые параметры слоя GaPN. Из данных ФЛ видно, что интенсивность ФЛ второго образца на 20 % больше, при этом пик фотолюминесценции сдвигается в длинноволновую область. Из этого можно сделать предположение, что во

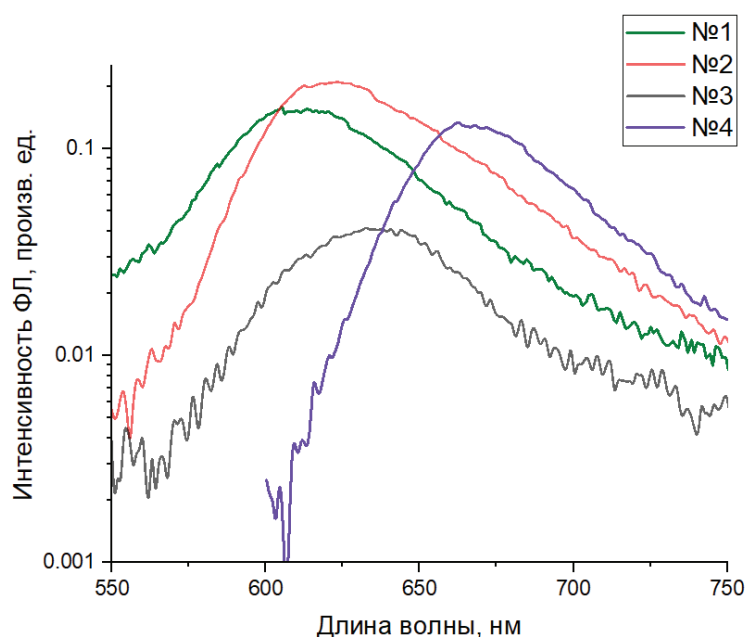


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов с объемным слоем на основе тройных GaPN (образцы № 1, № 2, № 3) и четверных GaPNAs (образец № 4) твердых растворов, полученные при комнатной температуре

втором образце произошло лучшее встраивание азота в решетку GaP, и градиентный буферный слой позволяет получать GaPN слои с более интенсивной фотолюминесценцией по сравнению с широко распространенным MEE-GaP буферным слоем. Как будет показано ниже методом рентгеновской дифракции, это происходит из-за различных механизмов релаксации напряжения.

При росте образца № 3 поток азота был увеличен по сравнению с образцами № 1 и № 2. Энергия максимума фотолюминесценции образцов уменьшается по мере увеличения содержания азота в эпитаксиальном слое, соответственно и ширина запрещенной зоны уменьшается (длина волны излучения сдвигается в длинноволновую сторону). При увеличении содержания азота в твердом растворе обычно наблюдается резкое падение интенсивности пика фотолюминесценции, как показано в работе [12],

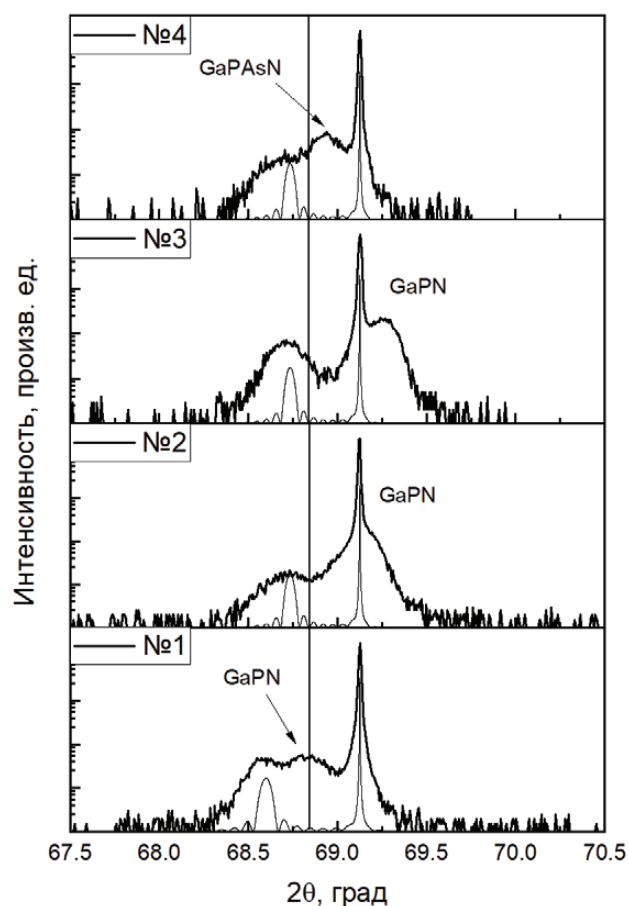


Рис. 2. Рентгенодифракционные кривые качания около симметричного рефлекса Si образцов с объемным слоем на основе тройных GaPN (образцы №1, №2, №3) и четверных GaPNAs (образец №4) твердых растворов

возможно связанное с тем, что при внедрении азота образуются глубокие уровни, работающие как центры безызлучательной рекомбинации. В нашем случае пиковая интенсивность ФЛ образца № 3 более чем в 5 раз ниже, чем для образца № 2. Также падение интенсивности ФЛ для образца №3 может быть связано с тем, что объемный слой GaPN уже не является решеточно-согласованным по постоянной решетки с кремнием, что было подтверждено методом рентгеновской дифракции и будет обсуждаться далее, см. рис. 2.

При добавлении атомов мышьяка в твердый раствор GaPN можно подобрать соотношение материалов пятой группы так, чтобы получить решеточно-согласованный с кремнием материал, так как азот уменьшает, а мышьяк увеличивает постоянную решетки. В образце № 4 параметры источника азота во время роста слоя GaPNAs были такие же, как и для образца № 3, а соотношение потоков As и P было равно 0.1. В результате добавления мышьяка интенсивность ФЛ образца № 4 выросла по сравнению с образцом №3 более чем в 3 раза, при этом длина волны сдвинулась в длинноволновую область до значения 665 нм.

На рис. 2 представлены рентгенодифракционные кривые качания исследуемых структур около симметричного рефлекса Si. Черной вертикальной линией обозначено теоретическое положение дифракционного максимума механически ненапряженного слоя GaP. Также приведены расчетные дифракционные кривые от слоев GaP различной степени релаксации на подложке кремния.

Расчетное положение дифракционного максимума от слоя GaP в образце № 1 соответствует полностью псевдоморфному слою. Анализ положения пика от GaAsN слоя показал содержание азота около 1.5 %. Положения максимумов от слоев GaP в образцах № 2, № 3 и № 4 указывают на приблизительную степень релаксации порядка 55 %, что следует из сравнения экспериментальных данных с данными моделирования. Это может быть связано с возникновением дислокаций на начальных стадиях роста, что в свою очередь приводит к частичной релаксации упругих напряжений эпитаксиального слоя в данных образцах, и постоянная решетки эпитаксиального слоя GaP приближается к постоянной решетки механически ненапряженного слоя GaP. Несмотря на большую разницу по положению дифракционного максимума, мольная

доля азота в GaPN в образце № 1 приближается по своему значению к слою в образце № 2, содержание азота в котором составляет порядка 1.8 %. Эта разница связана со сдвигом дифракционных пиков в правую область вследствие релаксации напряжений в эпитаксиальных слоях, что особенно заметно в образце № 3. Расчетная молярная доля азота в нем составляет около 2.24 %, однако максимум дифракционного пика от GaPN существенно сдвинут в сторону больших углов, в то время как содержание азота порядка 2.1 % должно приводить к совпадению пиков слоя GaPN и подложки кремния. В образце № 4 наблюдается эффект увеличения постоянной решетки при добавлении 10 % мышьяка в слой GaPN(As) с молярной долей азота, как в структуре № 3.

В табл. 1 представлены значения молярной доли азота, определенные из анализа рентгено-

дифракционных кривых качания и рассчитанные по BAC-модели (Band Anticrossing Model, модель антипересечения зон) [4].

В работе [13] было показано, что на коэффициент полезного действия многопереходных солнечных элементов на основе твердых растворов GaPNAs в качестве верхних переходов и кремниевой подложки в качестве нижнего перехода также сильно влияет такой важный параметр материала, как время жизни неосновных носителей заряда. Поэтому были выполнены исследования кинетики фотолюминесценции структур с объемным слоем GaPN при комнатной температуре и при 5 К. На рис. 3 представлены зависимости спада интенсивности ФЛ при комнатной температуре от времени для длины волны света, соответствующей пику интенсивности ФЛ.

Таблица 1. Основные характеристики GaPN(As) гетероструктур на подложке кремния

Номер образца	Длина волны ФЛ, нм	Состав твердого раствора GaPNAs			$\tau_{1/e}$, пс	
		Молярная доля N		Молярная доля As	5 К	300 К
		PL	XRD			
1	612	0.0145	0.0149	–	2867	42
2	620	0.0175	0.018	–	3678	44
3	636	0.022	0.0224	–	488	35
4	663	0.022	0.0224	0.1	–	11

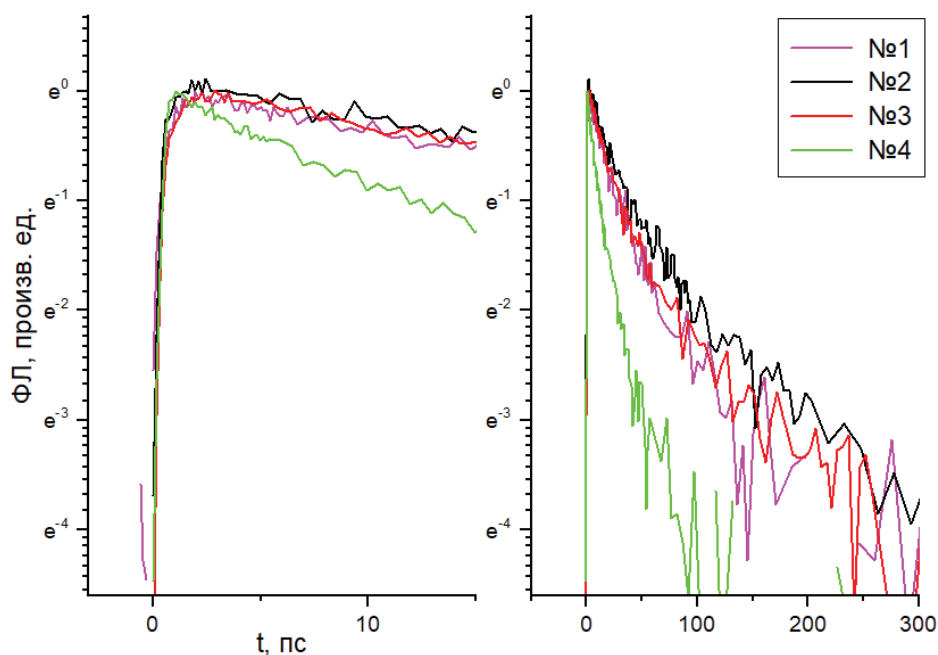


Рис. 3. Временная (нормированная) эволюция интенсивности ФЛ образцов с активной областью на основе слоев GaPN, полученная при 300 К для длины волны излучения 620 нм (образцы № 1, № 2, № 3) и 650 нм (образец № 4) и представленная в двух временных отрезках (0–15 пс – левая панель, 0–300 пс – правая панель)

Для всех исследованных образцов наблюдалась ФЛ с достаточно малым временем затухания интенсивности, которая, однако, не характеризуется моноэкспоненциальным спадом. Время ФЛ, оцененное по уровню $1/e$ от максимального значения интенсивности, составило около 40 пс для образцов с GaPN слоем и 11 пс для образца с GaPNAs слоем. Для объемных слоев GaPN, выращенных на подложках фосфида галлия, время жизни неосновных носителей соизмеримо и составляет 70–100 пс [14]. Таким образом, низкое время жизни неосновных носителей в слоях GaPN, выращенных на кремниевой подложке, связано в большей мере с дефектами, созданными во время внедрения азота в решетку GaP, а не из-за дефектов, вызванных ростом на кремниевой подложке.

Исследования временной динамики интенсивности фотолюминесценции были выполнены при температуре 5 К. На рис. 4 приведены зависимости спада интенсивности ФЛ для образцов с GaPN объемным слоем (образцы № 1, № 2 и № 3). На левой панели показана начальная часть временной зависимости интенсивности ФЛ, на правой показан полный исследованный диапазон. Необходимо отметить наличие постоянной составляющей во временных зависимостях, которая проявляется как наличие заметного уровня сигнала ФЛ до момента прихода импульса накачки. Это свидетельствует о наличии медленных механизмов спада ФЛ, превышающих по характеристическому времени период следования импульсов накачки.

Из сравнения зависимостей динамики спада сигнала ФЛ структур при комнатной (рис. 3) и температуре 5 К (рис. 4) температурах хорошо видно, что время спада сигнала ФЛ для всех структур возрастает при понижении температуры. Так, например, для образца № 3 время спада сигнала ФЛ до уровня $1/e$ от своего максимального значения интенсивности увеличилось до 488 пс при изменении температуры от комнатной до криогенной (5 К). При этом стоит отметить, что при низких температурах временной спад сигнала ФЛ выглядит моноэкспоненциальным. Таким образом, можно заключить, что снижение температуры кардинально увеличивает жизни неосновных носителей в структурах GaPN, выращенных на подложке кремния.

В табл. 1 представлены основные полученные характеристики исследуемых гетероструктур с объемным слоем GaPN(As) на подложке кремния.

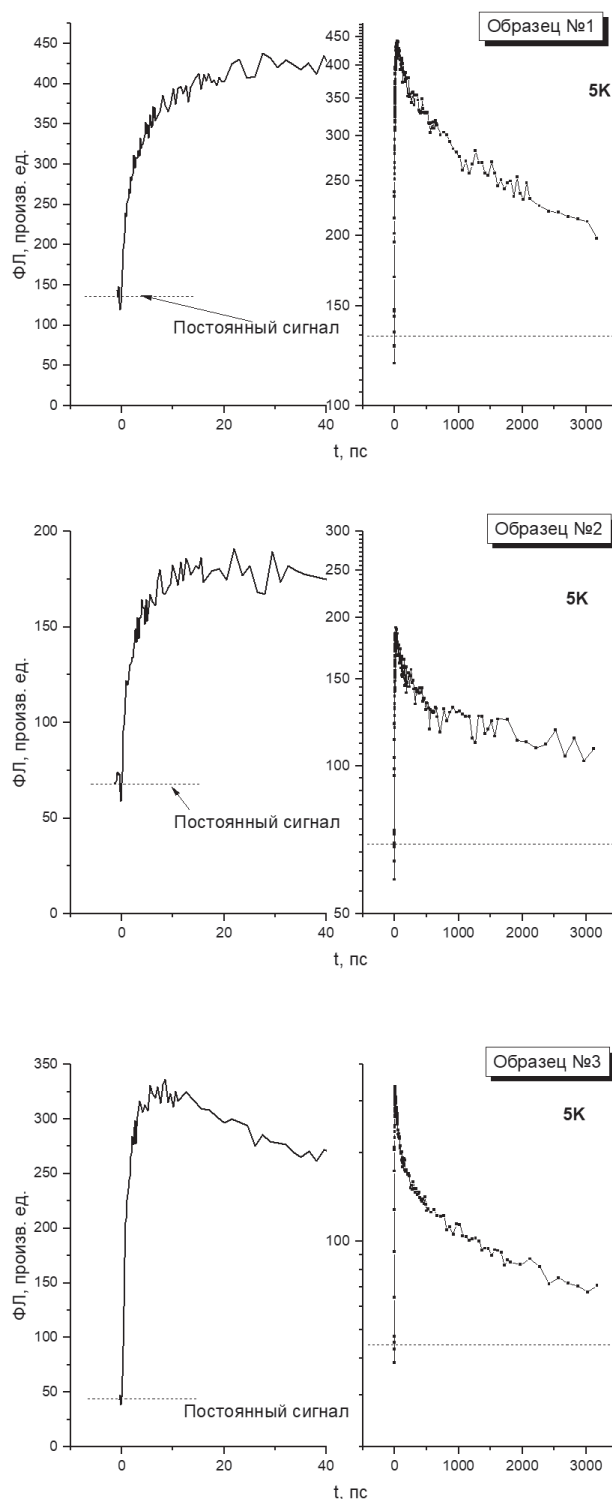


Рис. 4. Временная эволюция интенсивности ФЛ образцов с активной областью на основе слоев GaPN, полученная при 5 К для длины волны излучения 620 нм и представленная в двух временных отрезках (0–40 пс – левая панель, 0–3000 пс – правая панель)

4. Выводы

В настоящей работе проведены исследования гетероструктур с объемным слоем на основе тройных GaPN и четверных GaPNAs твердых растворов, выращенных методом МПЭ на подложках кремния. Рассмотрены два варианта буферного слоя: MEE-GaP буфер и низкотемпературный GaP буфер с градиентно изменяющейся температурой. Показано, что в низкотемпературном градиентном буферном слое происходит частичная релаксация упругих напряжений со степенью релаксации порядка 55 %. В результате такой релаксации напряжения увеличивается мольная доля встраиваемого азота в матрицу GaP, что приводит к длинноволновому сдвигу пика фотолюминесценции. Увеличение потока азота приводит к увеличению мольной доли азота в твердом растворе GaPN, сдвигу длины фотолюминесценции в длинноволновую сторону и резкому падению интенсивности ФЛ. Добавление мышьяка в твердый раствор GaPN и создание четверного твердого раствора $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.1}$ позволяет достичь максимума ФЛ на длине волны 663 нм при комнатной температуре, при этом интенсивность ФЛ вырастает в три раза по сравнению с $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$.

В работе были проведены исследования зависимости кинетики фотолюминесценции гетероструктур от состава исследуемых объемных слоев GaPN и GaPNAs. Время спада интенсивности ФЛ при комнатной температуре, оцененное по уровню $1/e$ от максимального значения интенсивности, составило около 40 пс для образцов со слоем GaPN и 11 пс для образца со слоем GaPNAs. Уменьшение температуры измерения кинетики фотолюминесценции кардинально увеличивает время жизни неосновных носителей в структурах GaPN, выращенных на подложке кремния.

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

- Henini M. *Dilute nitride semiconductors*. Elsevier; 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044502-1.X5000-8>
- Shan W., Walukiewicz W., Yu K. M., ... Tu C. W. Nature of the fundamental band gap in $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys. *Applied*

Physics Letters. 2000;76: 3251. <https://doi.org/10.1063/1.126597>

3. Buyanova I. A., Pozina G., Bergman J. P., Chen W. M., Xin H. P., Tu C. W. Time-resolved studies of photoluminescence in $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ alloys: evidence for indirect-direct band gap crossover. *Applied Physics Letters*. 2002;81(1): 52–54. <https://doi.org/10.1063/1.1491286>

4. Kent P. R. C., Zunger A. Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys. *Physical Review B*. 2001;64(11): 115208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.115208>

5. Geisz J. F., Friedman D. J. III–N–V semiconductors for solar photovoltaic applications. *Semiconductor Science and Technology*. 2002;17(8): 769–777. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/8/305>

6. Geisz J. F., Olson J. M., Friedman D. J., Jones K. M., Reedy R. C., Romero M. J. Lattice-matched GaNPAs-on-silicon tandem solar cells. In: *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2005. (pp. 695–698). IEEE. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2005.1488226>

7. Baranov A. I., Gudovskikh A. S., Nikitina E. V., Egorov A. Y. Photoelectric properties of solar cells based on GaPNAs/GaP heterostructures. *Technical Physics Letters*. 2013;39: 1117–1120. <https://doi.org/10.1134/S1063785013120171>

8. Khoury M., Tottereau O., Feuillet G., Vennégués P., Zúñiga-Pérez J. Evolution and prevention of meltback etching: Case study of semipolar GaN growth on patterned silicon substrates. *Journal of Applied Physics*. 2017;122(10): 105108. <https://doi.org/10.1063/1.5001914>

9. Takagi Y., Yonezu H., Samonji K., Tsuji T., Ohshima N. Generation and suppression process of crystalline defects in GaP layers grown on misoriented Si(100) substrates. *Journal of Crystal Growth*. 1998;187(1): 42–50. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00862-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00862-2)

10. Volz K., Beyer A., Witte W., Ohlmann J., Németh I., Kunert B., Stolz W. GaP-nucleation on exact Si (001) substrates for III/V device integration. *Journal of Crystal Growth*. 2011;315(1): 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.036>

11. Федоров В. В., Федина С. В., Кавеев А. К., Кириленко Д. А., Фалеев Н. Н., Мухин И. С. Формирование одноименных буферных слоев фосфида галлия на кремниевой подложке без применения метода эпитаксии с повышенной миграцией. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2024;17(2): 120–133. <https://doi.org/10.18721/JPM.17209>

12. Румянцев О. И., Брунков П. Н., Пирогов Е. В., Егоров А. Ю. Исследование дефектов в гетероструктурах с квантовыми ямами GaPAsN и GaPN в матрице GaP. *Физика и техника полупроводников*. 2010;44(7): 923–927. Режим доступа: <https://elibrary.ru/rcqedr>

13. Кудряшов Д. А., Гудовских А. С., Никитина Е. В., Егоров А. Ю. Разработка конструкции многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктур GaPNAs/Si методом компьютерного моделирования. *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(3): 396–401. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310756>

14. Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., ... Крыжановская Н. В. Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP. *Конденсированные среды и межфазные границы*.

2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>

Информация об авторах

Екатерина Викторовна Никитина, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6800-9218>

mail.nikitina@mail.ru

Кавеев Андрей Камильевич, д. ф.-м. н., в. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3640-677X>

kaveev@mail.ioffe.ru

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

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

sobolevsms@gmail.com

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>

zzzavr@gmail.com

Алексей Михайлович Надточий, к. ф.-м. н., в. н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0982-907X>

anadtochiy@hse.ru

Елена Игоревна Василькова, аспирант, инженер, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>

elenvasilkov@gmail.com

Крыжановская Наталья Владимировна, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>

nkryzhanovskaya@hse.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.55/.59, 546.05

Научная специальность ВАК - 1.4.1. Неорганическая химия; 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

Исследование влияния стехиометрии порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока

В. В. Ракитин^{1✉}, М. В. Гапанович^{1,2,3}, Е. В. Рабенюк¹, Д. Р. Калимуллина², Д. С. Луценко^{1,2}, И. Д. Кулеметьев², Е. Н. Кольцов^{1,3}, А. В. Станчик⁴, В. Ф. Гременок⁴

¹ФГБУН ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, Черноголовка, г. о. Черноголовка, Московская обл. 142432, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

³ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Московская обл. 141701, Российская Федерация

⁴ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, Минск 220072, Республика Беларусь

Аннотация

Цель статьи: В данной работе серия порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) была получена методом твердофазного синтеза из предварительно синтезированных тройных систем $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$.

Экспериментальная часть: Комбинацией методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что область твердых растворов в данной системе узкая и лежит в диапазоне при $0.8 \leq x < 1$.

Выводы: Исследование спектров низкотемпературной люминесценции и спадов микроволновой фотопроводимости показало, что для однофазных образцов характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока, что, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена V_{Se} , более мелкими катионными вакансиями меди V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$.

Ключевые слова: порошки халькопиритов, четверные соединения меди, фотоактивные катоды, генерация водорода

Источники финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение №24-43-10003) и БРФФИ (грант № T23РНФМ-029) с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Благодарности: Авторы благодарят к. х. н. Д. В. Корчагина и к. ф.-м. н. Г. Ф. Шилову за предоставление рентгенограмм; к. ф.-м. н. Д. М. Седловец за предоставление спектров КР.

Для цитирования: Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенюк Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф. Исследование влияния стехиометрии порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 441–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

For citation: Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Lutsenko D. S., Kulemetev I. D., Koltsov E. N., Stanchik A. V., Gremenok V. F. Research on the influence of the powder stoichiometry of $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ on the phase composition, structure, and lifetime of photogenerated charge carriers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 441–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

✉ Ракитин Владимир Валерьевич, e-mail: domi-tyan@yandex.ru

© Ракитин В. В., Гапанович М. В., Рабенюк Е. В., Калимуллина Д. Р., Луценко Д. С., Кулеметьев И. Д., Кольцов Е. Н., Станчик А. В., Гременок В. Ф., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время возникает большой интерес к фотоэлектрохимическим ячейкам, которые используются в качестве источников получения топлива. Известно, что под действием света разложение молекулы воды на водород и кислород может происходить как на фотоактивных анодах, так и на катодах [1]. При этом использование последних представляется более оптимальным решением ввиду их существенно меньшей коррозии в фотоэлектрохимической ячейке. Наиболее эффективными для разложения воды являются фотоэлектроды на основе соединений типа III – V, однако они очень дорогие и сложные в производстве [2]. Также указано, что для соединений типа III–IV высокая эффективность наблюдается, если фотокатод основан на монокристаллическом образце, тогда как для поликристаллических материалов эффективность сильно снижается [3]. Чтобы реакция разложения воды в фотоэлектрохимической ячейке под действием света прошла полноценно, необходимо, чтобы фотокатод обладал оптимальной шириной запрещенной зоны (E_g) ~ 1.7 эВ, но не менее 1.23 эВ [1, 4]. Среди подходящих тонкопленочных (1–2 мкм) соединений группы I–III–VI со структурой халькопирита выделяются полупроводники на основе меди CuGaSe_2 ($E_g = 1.68$ эВ) и серебра AgGaSe_2 ($E_g = 1.8$ эВ) [5].

Возможность использования твердых растворов $\text{AgGaSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$ для материалов фотокатода впервые была описана в работе [6]. Было установлено, что фотокатоды, в которых небольшое количество меди ($\sim 5\%$) замещено на атомы серебра, способны производить больший фототок по сравнению с фотокатодами на основе CuGaSe_2 . Кроме того, деградация таких материалов не наступает в течение длительного времени, в отличие от фотокатодов на основе CIGS [6]. Возможность использования данных материалов для фотокатодов подтверждается и в работах [7, 8, 9]. Материалы обладают достаточно высокими плотностями фототока ($18\text{--}27 \text{ mA/cm}^2$) при облучении светом АМ 1.5. При этом во время испытаний фотоэлектрохимической ячейки серьезных деградаций в катодной области не наблюдается. В анодной области идет восстановление полупроводника, ведущее к разрушению пленки. Для системы $p\text{-CIGS}/\text{H}_2\text{SO}_4$ стоит отметить, что при смещении потенциала в отрицательную область идет увеличение объема выделяемого водорода (0.001 мл/см^2 при -0.3 В и 0.009 мл/см^2 при -0.6 В без освещения, и

0.1 мл/см^2 при -0.3 В и 1.5 мл/см^2 при -0.6 В при освещении). Во время работы идет частичная деградация поверхности пленки, но без существенного изменения химического состава [5]. При изучении вольтамперных характеристик системы были установлены напряжение холостого хода $V_{oc} = 0.663$ В, ток короткого замыкания $J_{sc} = 27.9 \text{ mA/cm}^2$, фактор заполнения $FF = 0.613$ и эффективность $\eta = 11.3\%$ [6].

При этом ряд вопросов остается до сих пор мало исследованным. В частности, известно, что для повышения эффективности солнечных батарей на основе CIGS необходимо использовать соединения с недостатком меди [10]. Кроме того, существенно повысить их эффективность позволяет легирование халькопиритов ионами щелочных металлов [11]. Однако применительно к фотокатодам этот вопрос детально не исследовался.

Таким образом, твердые растворы $\text{AgGaSe}_2 - \text{CuGaSe}_2$ со структурой халькопирита можно рассматривать в качестве более перспективных химических материалов для фотокатодов в реакциях разложения воды с целью получения водорода.

В частности, в работе [12] исследовалась эффективность реакции восстановления воды под действием солнечного света на фотокатодах на основе CuGaSe_2 с различной ориентацией монокристаллических пластин (321), (312) и (112). Результаты исследования показали, что после отжига в атмосфере Se на поверхности пластин с ориентацией (321) и (312) образуются медь-обедненные составы, тогда как на поверхности пластин, ориентированных по направлению (112) обеднение медью не наблюдалось вовсе. Предполагается, что монокристаллические пластины с медь-обедненным составом образуют гетеропереход, который подавляет рекомбинацию фотовозбужденных носителей. Фотокатоды на основе таких пластин обладали большей эффективностью по сравнению с материалами на основе пластин со стехиометрическим составом.

В работе [13] представлены результаты исследования влияния соотношения меди и галлия на кристаллическую структуру, морфологию и характеристики фотокатодов на основе пленок Cu-Ga-Se, полученных одностадийным соиспарением. Авторы показали, что в зависимости от состава пленок меняется морфология поверхности от крупных зерен до мелких столбчатых структур. Разное соотношение элементов также влияет на значения плотности фототока (j_{ph}) готовых материалов фотокатодов. Для измере-

ния основных характеристик фотокатода была собрана электрохимическая ячейка с одним *p-n* гетеропереходом Pt/CdS/CuGaSe₂, пленка при этом была с различными соотношениями Cu/Ga. Поверхность ячейки была модифицирована частицами Pt поверх слоя CdS. В качестве раствора электролита была взята 0.5 М H₂SO₄ (pH = 0.4) и излучение AM1.5. Так, для пленок с Cu/Ga = 0.85 фототок в такой фотоэлектрохимической ячейке был $j_{\text{ph}} = 19.0 \text{ мА/см}^2$, а для состава с Cu/Ga = 0.33 фототок понижался до 12.1 мА/см² при –0,4 В. С другой стороны, при 0 В для Cu/Ga = 0.85 фототок приблизительно равен 0 мА/см², а для состава с Cu/Ga = 0.33 фототок повышается до 8.2 мА/см². В статье [13] были также получены и другие составы Cu/Ga = 1.17; 0.64; 0.44; 0.38; 0.33, однако состав, близкий к стехиометричному (Cu/Ga = 1.17), не был исследован.

Поскольку процесс разделения воды на фотокатодах происходит с участием фотогенерированных электронов, один из ключевых факторов, влияющих на эффективность данного процесса – времена жизни носителей тока. Ранее нами было установлено, что частичное замещение меди серебром в CuGaSe₂ может приводить к увеличению данных времен [14]. Кроме того, в нашей работе [15] для серии твердых растворов различного состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ с $x = 0; 0.3; 0.46, 0.63; 1$ было установлено, что E_g образцов меняется нелинейно: сначала уменьшается, а затем возрастает. Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и время-разрешенной микроволновой фотопроводимости было показано, что для серий образцов с x от 0 до ~0.4, а затем на участке с $x > 0.4$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока. Наблюдаемое явление обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена, более мелкими катионными вакансиями.

Таким образом, видно, что исследование нестехиометричных халькопиритов в качестве фотоактивных катодов для фотоэлектрохимического разложения воды представляется актуальным. В данной работе рассмотрено детальное исследование влияния стехиометрии порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ на их фазовый состав, структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока.

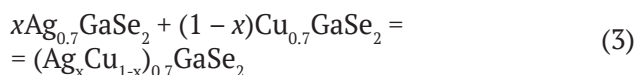
2. Экспериментальная часть

Синтез порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ проводился в 2 стадии. На первой стадии были получены

тройные соединения халькопиритов нестехиометрического состава $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$. Для этого простые вещества медь, серебро, галлий и селен смешивались в необходимых соотношениях, помещались в кварцевые ампулы и запаивались под вакуумом. После полученные ампулы помещались в печь на 100 часов при температуре 1100 °С по следующей схеме:



После высокотемпературного синтеза полученные вещества извлекались из ампул и перетирались в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Затем порошки заново смешивались в необходимых количествах и помещались в новые кварцевые ампулы, которые запаивались под вакуумом. Ампулы помещались в печь на 100 часов при температуре 650 °С и заново отжигались, предполагаемая схема образования твердых растворов следующая:



Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование структуры и фазового состава порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ проводилось комбинацией методов рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре PANalitical Aeris (излучение $\text{CuK}\alpha$) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) с помощью Bruker Senterra micro-Raman system (излучение 532 нм). Определение параметров кристаллической решетки порошков осуществлялось при помощи комплекса программного обеспечения WinXPoW^(R).

Дефектная структура исследовалась методом низкотемпературной люминесценции при 78 К. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов были зарегистрированы с использованием монохроматора МДР-23У в специальном оптическом криостате при температуре 78 К. В экспериментах использовался фотоэлектронный умножитель R9110 (компания «Hamamatsu», Japan) с рабочим спектральным диапазоном 200–850 нм, расположенный на выходной щели монохроматора. Для возбуждения ФЛ использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм.

Запись спектров отражения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC в диапазоне длин волн 300–2000 нм при комнатной температуре. Для определения ширины запре-

щенной зоны (E_g) синтезированных образцов оптические спектры перестраивались в координатах $[h\nu - Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$ для прямозонных полупроводников, коэффициент поглощения оценивался, исходя из уравнения Кубелки-Мунка:

$$Y(h\nu) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (4)$$

где R – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения.

Исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока проводили бесконтактным методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц (УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц») [16]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс). Временное разрешение регистрирующей цепи было ~ 5 нс. Максимальная плотность светового потока была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Данные РФА

На рис. 1а представлены рентгенограммы порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$. С уменьшением содержания серебра в порошках положение основных пиков смещается в сторону больших углов. Особенно это заметно для самой яркой линии (112) и для (220)/(204) и (312)/(116).

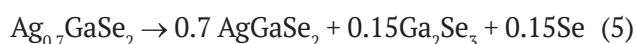
При этом, исходя из рис. 1б и 1в, однофазными можно считать только крайний состав $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и образцы порошков твердых растворов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$. Составы порошков в области $0.7 \leq x \leq 0.1$ являются не однофазными.

На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков для крайних составов $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (а) и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (б) в сравнении со стехиометрическими соединениями CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , получен-

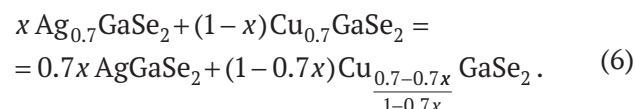
ными нами ранее в работе [15].

Из рис. 2а видно, что положения основных линий для порошков нестехиометрического состава $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ немного сдвинуты относительно линий стехиометрического соединения CuGaSe_2 . При этом наличие примесных фаз обнаружено не было, структура порошков также как и для стехиометрического состава является тетрагональной с пространственной группой $I-42d$ [17, 18, 19, 20]. Из рис. 2б видно, что положения линий для нестехиометрического $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и стехиометрического AgGaSe_2 полностью совпадают. При этом на дифрактограмме для $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ присутствуют дополнительные линии (отмечены *), отвечающие за фазу Ga_2Se_3 кубической модификации с пространственной группой $F-43m$ [21, 22]. В табл. 1. представлены величины параметра решетки a и объема элементарной ячейки V для однофазных порошков крайнего состава $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и твердых растворов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$.

Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ можно представить как твердый раствор $\text{Cu}^{\text{I}}\text{GaSe}_2 - \text{Cu}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{Se}_4$. Для серебра же валентное состояние Ag^{I} не характерно, поэтому при увеличении δ в $\text{Ag}_{1-\delta}\text{GaSe}_2$ соединение распадается по схеме (5):



При отжиге $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ с порошками $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ может происходить реакция диспропорционирования по схеме (6):



Исходя из реакции, часть меди переходит из состояния Cu^{I} в Cu^{II} . При этом область однофазности в зависимости от x будет определяться как взаимной растворимостью образующихся компонентов, так и предельно возможным отклонением от стехиометрии по меди в $\text{Cu}_{1-d}\text{GaSe}_2$:

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны E_g , параметра кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$

Образцы	E_g , эВ	E_g , теор.[24]	a , Å	V , Å ³
$\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.65	1.77	5.5863(28)	343.18(16)
$(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.68	1.76	5.9250(22)	379.00(15)
$(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.71	1.75	5.9500(23)	378.01(16)
AgGaSe_2 [15]	1.76	1.82	5.9895(30)	390.25(15)

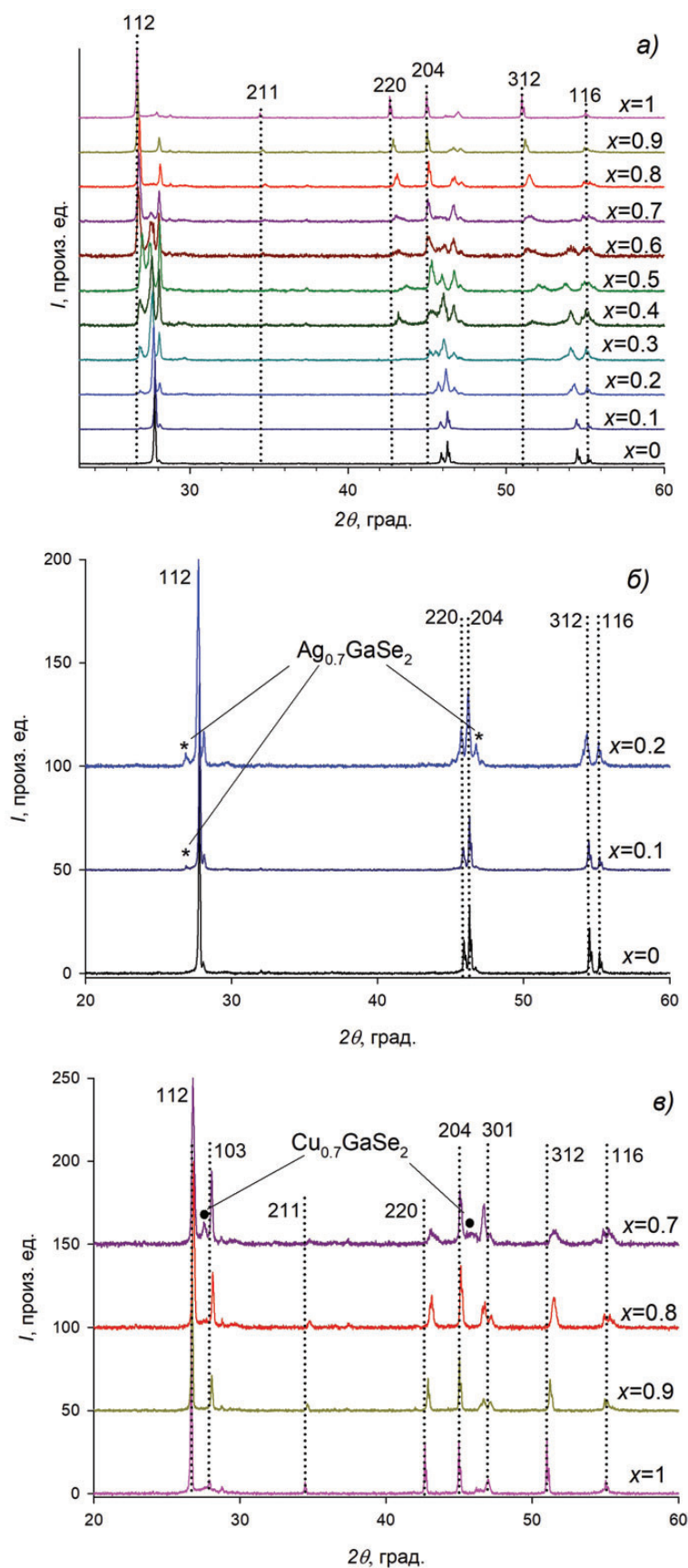


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$ (а), $0 \leq x \leq 0.2$ (б) и $0.7 \leq x \leq 1$ (в)

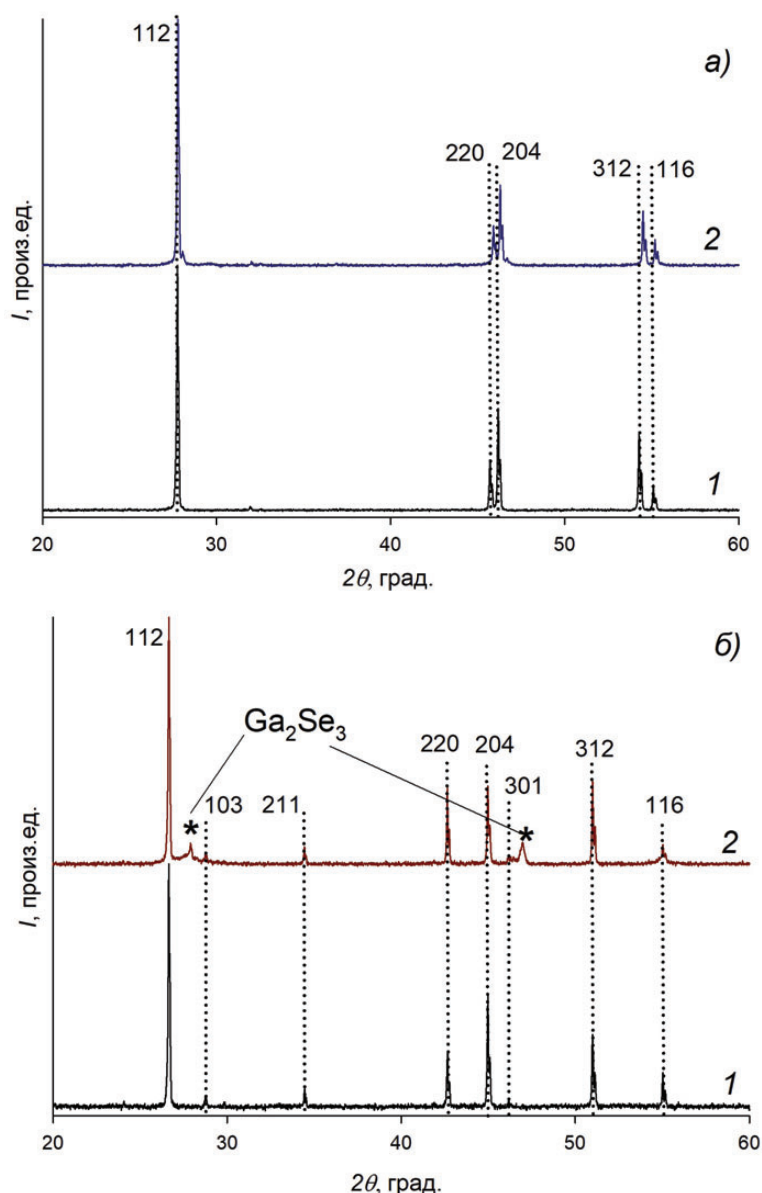


Рис. 2. Дифрактограммы порошков для крайних составов: (а) – порошки с содержанием меди: CuGaSe_2 [15] (1) и $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (2); (б) – порошки с содержанием серебра: AgGaSe_2 [15] (1) и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (2)

$1-\delta$ не может быть менее 0.5, поскольку в таком соединении вся медь переходит из Cu^{I} в Cu^{II} . Это объясняет первоначальное исчезновение фазы Ga_2Se_3 на рентгенограммах для синтезированных образцов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ в диапазоне $0.8 \leq x < 1$, и появление ее снова для больших значений x .

На рис. 3 представлены параметры кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для однофазных образцов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ в зависимости от x .

Из рисунка видно, что для образцов с x от 1 до 0.7 параметры кристаллической решетки

меняются линейно, при этом объем элементарной ячейки увеличивается. Это свидетельствует об образовании твердых растворов на основе AgGaSe_2 для данных значений x .

3.2. Данные спектроскопии КР

На рис. 4 представлены спектры КР порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ нестехиометрического состава с различным содержанием меди и серебра. Все спектры подтверждают наличие химических связей в соединениях $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ с разным x . Видно, что основной пик сдвигается в сторону больших энергий при переходе от одного крайнего состава при $x = 1$

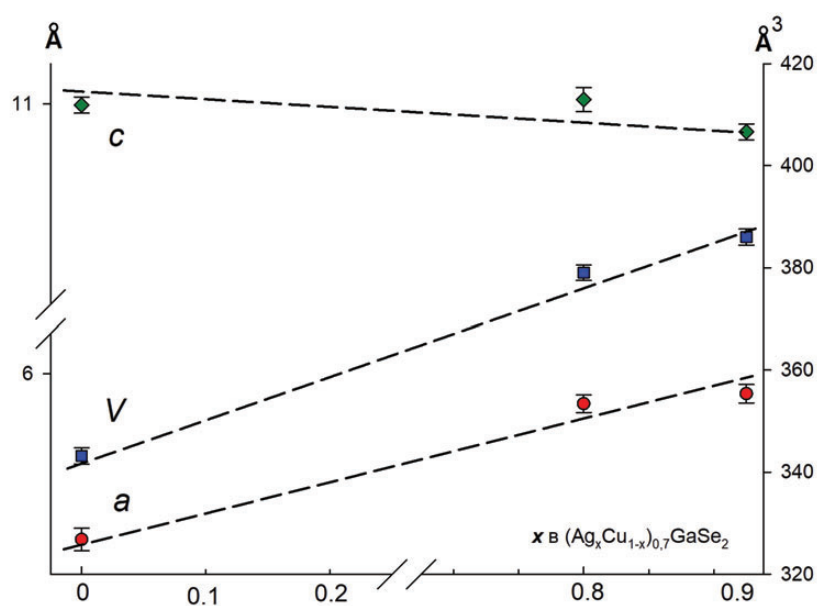


Рис. 3. Зависимость параметров кристаллической решетки a и c , а также объема элементарной ячейки V от состава порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$

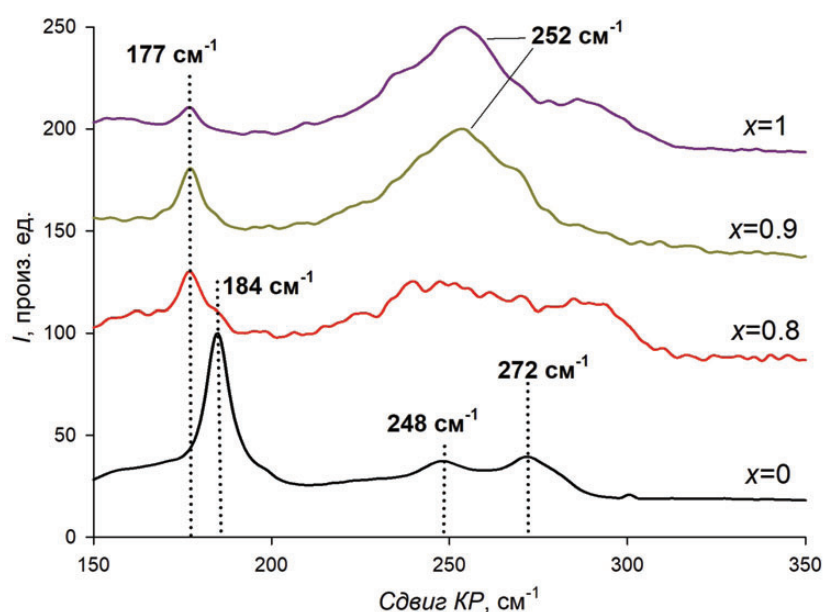


Рис. 4. Спектры КР для порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$

(177 cm^{-1}) к другому при $x = 0$ (184 cm^{-1}), что было также показано в нашей предыдущей статье для порошков стехиометрического состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ [15].

На рис. 5 представлены спектры КР порошков для крайних составов $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ в сравнении со стехиометрическими соединениями CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , полученными нами в работе [15]. Положение основных линий для порошков нестехиометрического состава при $x = 0$ и $x = 1$ хорошо согласуется с литературными дан-

ными [23, 24] для халькопиритов стехиометрического состава CuGaSe_2 и AgGaSe_2 .

Положения линий при 184 cm^{-1} (рис. 5а) и 177 cm^{-1} (рис. 5б), также как и в случае со стехиометрическими составами, относятся к моде A_1 , которая отвечает за колебание атома селена относительно атомов меди или серебра, находящихся в покое. Как показано в [15], остальные линии в районе 246 , 252 и 273 cm^{-1} относятся к модам B_2 различного типа и отвечают в основном за колебание катионов галлия относительно

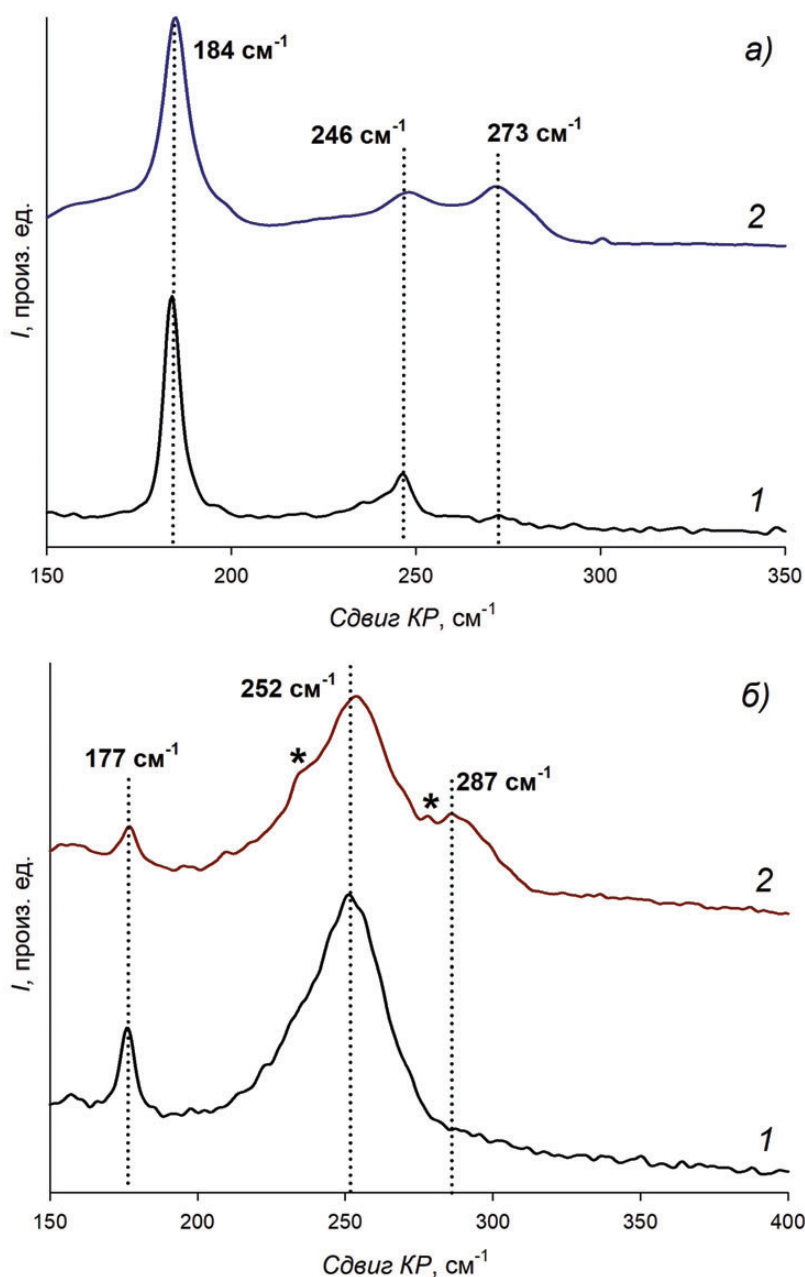


Рис. 5. Спектры КР порошков для крайних составов: (а) – порошки с содержанием меди: CuGaSe_2 [15] (1) и $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (2); (б) – порошки с содержанием серебра: AgGaSe_2 [15] (1) и $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (2)

но атома селена. В зависимости от состава порошков их положение меняется не так очевидно: при $x = 1$ преобладают линии при 252 cm^{-1} , а при $x = 0$ более яркими становятся линии при 246 и 273 cm^{-1} .

Однако на рис. 5б для $\text{Ag}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (кривая 2) наблюдается дополнительный пик при 287 cm^{-1} , а также менее яркие линии (обозначены *), появление которых объясняется возникновением фазы Ga_2Se_3 и аморфного селена по схеме (5), что подтверждается и методом РФА.

3.3. Определение ширины запрещенной зоны в порошках

На рис. 6 представлены спектры поглощения в координатах $[h\nu - Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$, полученные с использованием формулы Кубелки–Мунка.

Как видно из рис. 6а ширина запрещенной зоны для $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ составляет порядка 1.69 эВ, что несколько больше, чем для порошков CuGaSe_2 [15]. Это объясняется тем, что $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ представляет собой твердый раствор $\text{Cu}^{\text{I}}\text{GaSe}_2 - \text{Cu}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{Se}_4$. Для однофазных же образ-

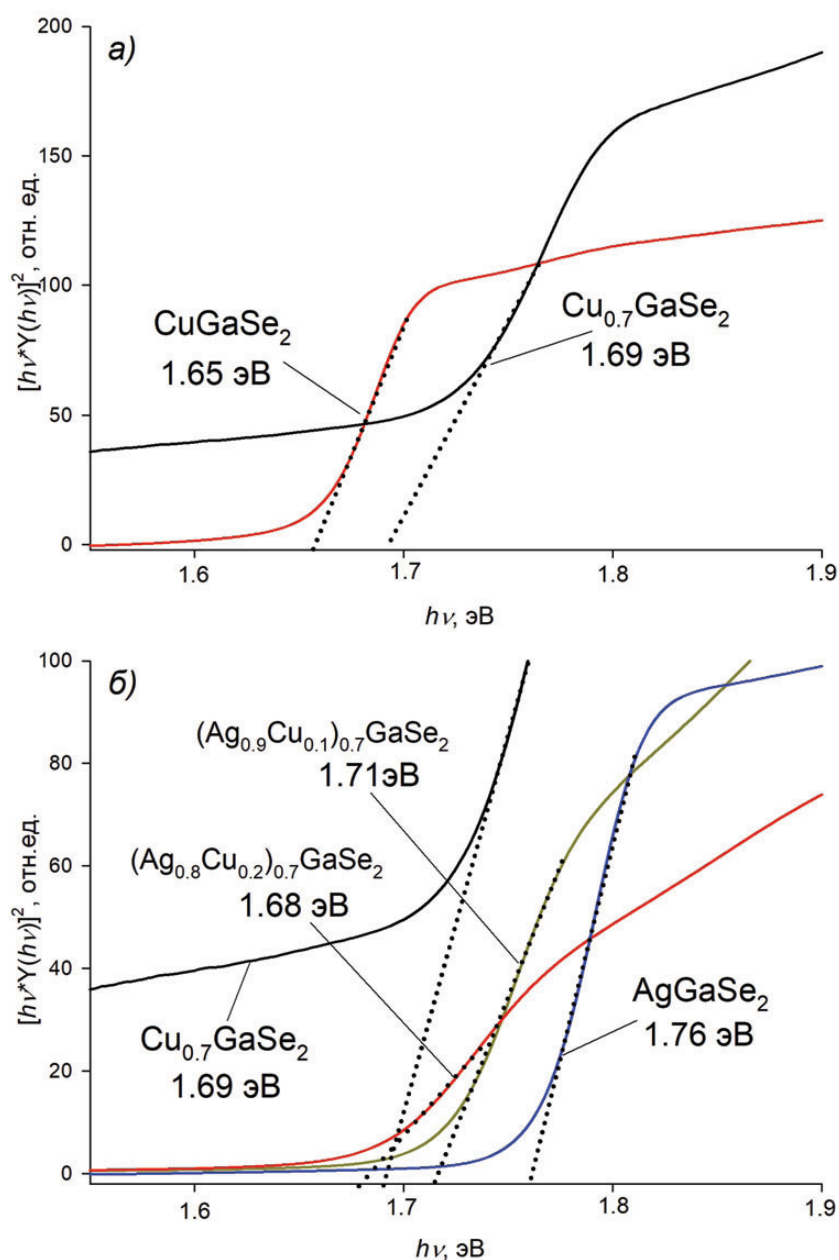


Рис. 6. Определение E_g в координатах $[h\nu - Y(h\nu)]^2$ от $h\nu$ для порошков $\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ (а) и $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ (б)

цов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{1-0.7}\text{GaSe}_2$ ширина запрещенной зоны плавно уменьшается с 1.76 до 1.68 эВ при переходе от AgGaSe_2 [15] к $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$.

В табл. 1. представлены значения ширины запрещенной зоны E_g , параметра кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V для порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$. Для сравнения в таблице также приведены теоретические значения E_g по данным работы [25]. Из таблицы видно, что теоретические значения, рассчитанные авторами [24], несколько выше, чем полу-

ченные нами экспериментально для аналогичных составов. Однако для теоретических значений E_g , как и для экспериментальных, характерен рост при увеличении x в $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{1-0.7}\text{GaSe}_2$. При этом плавное изменение ширины запрещенной зоны для таких составов можно объяснить увеличением объема элементарной ячейки. В предыдущей нашей работе [15] для порошков стехиометрического состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ была обнаружена сходная тенденция, но в более широком диапазоне x .

3.4. Спектры низкотемпературной люминесценции

На рис. 7 представлены сглаженные нормированные низкотемпературные спектры люминесценции (78 K) для порошков составов AgGaSe_2 [15] (рис. 7а) и $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (рис. 7г), а также для твердых растворов на их основе с различным содержанием серебра (рис. 7б, в). Из рисунков видно, что спектры обладают значительной полушириной и, по-видимому, являются составными. Разложение данных спектров на несколько кривых Лоренца позволило выявить максимумы. Полученные результаты разложения, а также экспериментальные значения E_g приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, все спектры, кроме таковых для CuGaSe_2 и AgGaSe_2 , можно разложить на 3 пика, обозначенные в таблице как E_1 , E_2 и E_3 . Некоторое различие в положении их максимумов обусловлено разным значением E_g образцов. При этом, исходя из значений ширины запрещенной зоны, определенных при ком-

натной температуре, первый пик E_1 соответствует глубокому акцепторному уровню, E_2 более мелкому, вероятно, донорному, E_3 – мелкому донорному уровню или межзонному переходу.

Несколько большие значения энергии для пика E_3 по сравнению с E_g , определенной нами при комнатной температуре, обусловлены температурным эффектом увеличения E_g полупроводника при уменьшении температуры. Так, по данным работы [26] для AgGaSe_2 характерно значение $E_g = 1.824$ эВ при 4 K. Можно предположить, что пик E_3 обусловлен не межзонным переходом, а мелким донорным уровнем. По данным работы [27] для спектров AgGaSe_2 , записанных при $T = 4$ K, наблюдаются пики с максимумами $E = 1.724$ эВ, отвечающий вакансиям селена V_{Se} , и $E = 1.764$ эВ, отвечающий катионным вакансиям V_{cat} . Авторы в работе [28] при изучении порошков нелегированной системы CuGaSe_2 методом низкотемпературной люминесценции при 10 K выделяют преобладающим излу-

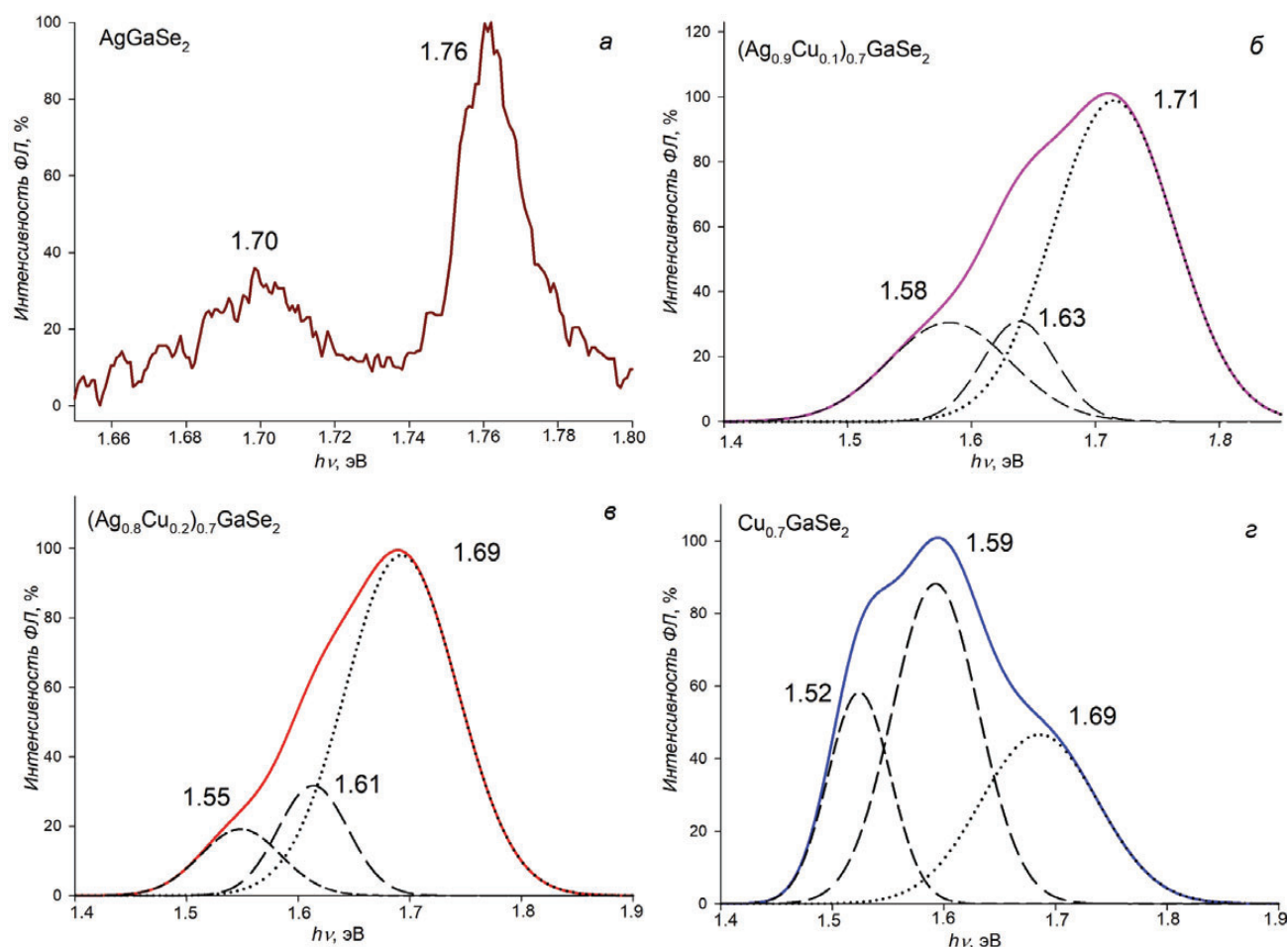


Рис. 7. Спектры низкотемпературной люминесценции ($T = 78$ K) для порошков AgGaSe_2 [15] (а), $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ (б), $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$ (в), $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$ (г)

Таблица 2. Значения максимумов E_1 , E_2 и E_3 на спектрах низкотемпературной люминесценции (78 K) и экспериментальные значения E_g для порошков $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$

Образцы	E_1 , эВ	I , %	E_2 , эВ	I , %	E_3 , эВ	I , %	E_g , эВ
CuGaSe_2 [15]	–	–	–	–	1.63	100	1.65
$\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.52	67	1.59	100	1.69	67	1.65
$(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.55	19	1.61	31	1.69	100	1.68
$(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$	1.58	31	1.63	31	1.71	100	1.71
AgGaSe_2 [15]	1.70	32	–	–	1.76	100	1.76

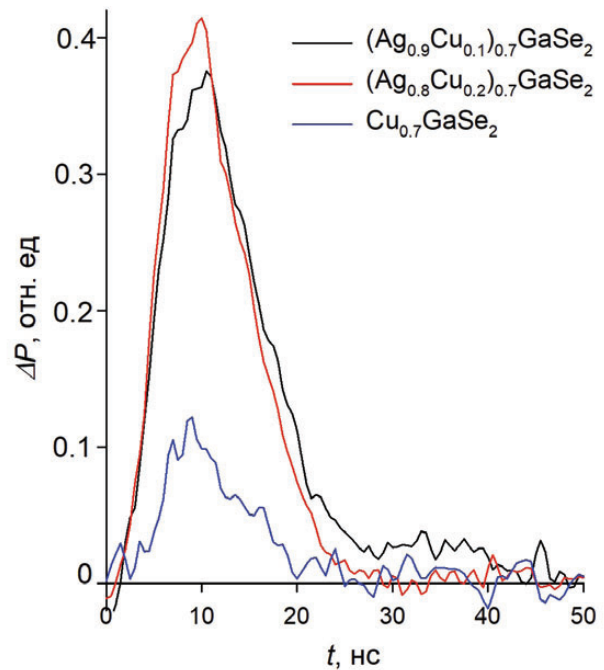
чение при $E = 1.67$ эВ, что хорошо согласуется с работой [29] и объясняется образованием вакансий меди. Таким образом, для образцов $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$, $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ пик E_3 может быть обусловлен именно этим дефектом. При этом для образцов $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ при $0.8 \leq x < 1$ характерно некоторое увеличение интенсивности пика E_3 , что можно объяснить уменьшением содержания меди и, как следствие, увеличением количества V_{Cu} по схеме (6).

Пик E_2 для AgGaSe_2 может быть обусловлен ассоциатом дефектов $V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$, и такие ассоциаты образуют более мелкие уровни, чем вакансии селена V_{Se} . Таким образом, для образцов $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ характерно частичная замена глубоких акцепторных уровней V_{Se} более мелкими донорными – V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$.

3.5. Данные по временам жизни фотогенерированных носителей тока

Проведенное исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в порошках $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ показало, что измеренные спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимируются одной или суммой двух экспоненциальных функций: “быстрой” и “медленной” (рис. 8). В табл. 3 приведены характеристические времена спадов быстрой, τ_b , и медленной, τ_m , компонент микроволнового фотоотклика. Из таблицы видно, двухкомпонентная кинетика характерна только для образца $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$. Наличие медленной компоненты говорит о процессах связанных с термическим выходом носителей тока из ловушек и зависит от их глубины. Как было показано ранее при исследовании спектров низкотемпературной люминесценции, для составов $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ характерно частичная замена глубоких акцепторных уровней V_{Se} более мелкими донорными – V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$. Таким образом, можно

предположить, что для $(\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ преобладающими дефектами служат вакансии селена V_{Se} , которые являются глубокими акцепторными ловушками. При переходе к составу $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$ доминантными дефектами становятся более мелкие ловушки – вакансии

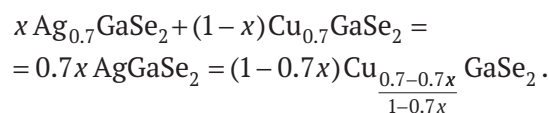
**Рис. 8.** Спады микроволновой фотопроводимости для порошков $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$, $(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс**Таблица 3.** Характеристические времена спадов быстрой, τ_b , и медленной, τ_m , компонент микроволнового фотоотклика

Образцы	τ_b , нс	τ_m , нс
$\text{Cu}_{0.7}\text{GaSe}_2$	5	–
$(\text{Ag}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{0.7}\text{GaSe}_2$	5	–
$(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{0.7}\text{GaSe}_2$	5	100
AgGaSe_2 [15]	12	910

меди V_{Cu} и ассоциаты вакансий $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$, являющиеся в свою очередь мелкими акцепторными ловушками.

4. Заключение

Методом твердофазного синтеза получена серия образцов с общей формулой $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.7}\text{GaSe}_2$ с $0 \leq x \leq 1$. Установлено, что область твердых растворов в данной системе более узкая, чем в ранее исследованных $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ и лежит в диапазоне $0.8 \leq x < 1$. При этом структура образцов тетрагональная, пространственная группа $I-42d$. Более узкий диапазон x , по-видимому, обусловлен реакцией диспропорционирования по следующей схеме:



Комбинацией методов низкотемпературной люминесценции и время-разрешенной микроволновой фотопроводимости показано, что для серий образцов с $x = 0$ и $0.8 \leq x < 1$ характерно увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока. Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено заменой глубоких ловушек для носителей заряда, таких как вакансии селена V_{Se} , более мелкими катионными вакансиями меди V_{Cu} и ассоциатами $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$.

Конфликт интересов

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

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Список литературы

1. Turner J. A. Sustainable hydrogen production. *Science*. 2004;305(5686): 972–4. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Chiu Y. H., Lai T. H., Kuo M. Y., Hsieh P. Y., Hsu Y. J. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities. *APL Materials*. 2019;7(8). <https://doi.org/10.1063/1.5109785>
3. Yokoyama D., Minegishi T., Maeda K., ... Domen K. Photoelectrochemical water splitting using a $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film. *Electrochemistry Communications*. 2010;12(6): 851–853. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.004>
4. Barreto L., Makihira A., Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(3): 267–284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00074-5)
5. Chen Y., Feng X., Liu M., Su J., Shen S. Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes. *Nanophotonics*. 2016;5(4): 524–547. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027>
6. Zhang L., Minegishi T., Kubota J., Domen K. Hydrogen evolution from water using $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ photocathodes under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(13): 6167–6174. <https://doi.org/10.1039/c3cp54590c>
7. Valderrama R. C., Sebastian P. J., Enriquez J. P., Gamboa S. A. Photoelectrochemical characterization of CIGS thin films for hydrogen production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005;88(2): 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.10.011>
8. Marsen B., Dorn S., Cole B., Rocheleau R. E., Miller E. L. Copper chalcopyrite film photocathodes for direct solar-powered water splitting. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2006;974: 0974-CC09. <https://doi.org/10.1557/PROC-0974-CC09-05>
9. Jacobsson T. J., Platzer-Björkman C., Edoff M., Edvinsson T. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ as an efficient photocathode for solar hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(35): 15027–15035. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.094>
10. Conibeer G., Willoughby A. (eds.). *Solar cell materials: developing technologies*. John Wiley & Sons; 2014. 344 p. <https://doi.org/10.1002/9781118695784>
11. Rudmann D., Brémaud D., Zogg H., Tiwari A. N. Na incorporation into $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(8). <https://doi.org/10.1063/1.1857059>
12. Ikeda S., Fujita W., Katsube R., ... Yoshino K. Crystalline-face-dependent photoelectrochemical properties of single crystalline CuGaSe_2 photocathodes for hydrogen evolution under sunlight radiation. *Electrochimica Acta*. 2023;454: 142384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142384>
13. Mahmoudi B., Caddeo F., Lindenberg T., ... Maijenburg A. W. Photoelectrochemical properties of Cu-Ga-Se photocathodes with compositions ranging from CuGaSe_2 to CuGa_3Se_5 . *Electrochimica Acta*. 2021;367: 137183. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137183>
14. Rabenok E. V., Gapanovich M. V. Study of the decay kinetics of photogenerated current carriers in $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ solid solutions. *High Energy Chemistry*. 2023;57(2): 174–175. <https://doi.org/10.1134/S0018143923020108>
15. Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Lutsenko D. S., ... Kabyliatski A. V. Studying the effect of composition on the crystal structure, optical properties, and photogenerated current carriers lifetimes in $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions. *High Energy Chemistry*. 2024;58(5): 492–498. <https://doi.org/10.1134/S0018143924700474>
16. Novikov G. F., Marinin A. A., Rabenok E. V. Microwave measurements of the pulsed photoconductivity and photoelectric effect. *Instruments and Experimental Techniques*. 2010;53(2): 233–239. <https://doi.org/10.1134/S0020441210020144>
17. Barman B., Handique K. C., Kalita P. K. Observation of negative differential resistance (NDR) in chemically

synthesized CuGaSe_2 nanorods. *Materials Letters*. 2024;357: 135638. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135638>

18. Swamy H. G., Naidu B. S., Reddy P.J. Structure and optical properties of CuGaSe_2 thin films. *Vacuum*. 1990; 41(4-6): 1445–1447. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93985-R](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93985-R)

19. Karaagac H., Parlak M. Effects of annealing on structural and morphological properties of e-beam evaporated AgGaSe_2 thin films. *Applied Surface Science*. 2009;255(11): 5999–6006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.054>

20. Karaagac H., Parlak M. Deposition and characterization of layer-by-layer sputtered AgGaSe_2 thin films. *Applied Surface Science*. 2011;257(13): 5731–5738. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.087>

21. Isik M., Gasanly N. M. Investigation of structural and optical characteristics of thermally evaporated Ga_2Se_3 thin films. *Vacuum*. 2020;179: 109501. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109501>

22. Isik M., Sarigul N., Gasanly N. M. Thermoluminescence characteristics of GaSe and Ga_2Se_3 single crystals. *Journal of Luminescence*. 2022;246: 118846. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118846>

23. Theodoropoulou S., Papadimitriou D., Doka S., Schedel-Niedrig T., Lux-Steiner M. C. Structural properties of Ge doped CuGaSe_2 films studied by Raman and photoluminescence spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2007; 515(15): 5904–5908. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.163>

24. Cui Y., Roy U. N., Bhattacharya P., Parker A., Burger A., Goldstein J. T. Raman spectroscopy study of AgGaSe_2 , $\text{AgGa}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_2$, and $\text{AgGa}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Se}_2$ crystals. *Solid State Communications*. 2010;150(35-36): 1686–1689. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.06.022>

25. Boyle J. H., McCandless B. E., Shafarman W. N., Birkmire R. W. Structural and optical properties of (Ag, Cu) $(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin film alloys. *Journal of Applied Physics*. 201;115(22). <https://doi.org/10.1063/1.4880243>

26. Nigge K. M., Baumgartner F. P., Bucher E. CVT-growth of AgGaSe_2 single crystals: electrical and photoluminescence properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996;43(4): 335–343. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00007-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00007-4)

27. Artus L., Bertrand Y. Anomalous temperature dependence of fundamental gap of AgGaS_2 and AgGaSe_2 chalcopyrite compounds. *Solid State Communications*. 1987;61(11): 733–736. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90727-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)90727-7)

28. Weiss T., Birkholz M., Saad M., ... Lux-Steiner M. C. Ag-doped CuGaSe_2 as a precursor for thin film solar cells. *Journal of Crystal Growth*. 1999;198: 1190–1195. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01152-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01152-X)

29. Schön J. H., Riazi-Nejad H., Kloc C., Baumgartner F. P., Bucher E. Photoluminescence properties of doped and undoped CuGaSe_2 single crystals. *Journal of Luminescence*. 1997;72: 118–120. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00385-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00385-7)

Информация об авторах

Ракитин Владимир Валерьевич, к. х. н., с. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6582-5212>

domi-tyan@yandex.ru

Гапанович Михаил Вячеславович, к. х. н., руководитель группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9109-6532>

gmw1@mail.ru

Рабенок Евгения Витальевна, к. ф.-м. н., с. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3500-6918>

jane.rabenok@yandex.ru

Калимуллина Дана Рамилевна, студентка 6-го курса факультета ФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова

kalimullinadana@mail.ru

Луценко Денис Сергеевич, м. н. с. группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Москва, Российская Федерация).

lutsenkods@my.msu.ru

Кулеметьев Иван Денисович, студент 5-го курса факультета ФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

ivan-2002@bk.ru

Кольцов Елизар Николаевич, аспирант 3-го курса МФТИ, инженер группы Полупроводниковых и композиционных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Долгопрудный, Черноголовка, Московская обл. Российская Федерация).

elizar.kem@mail.ru

Станчик Алена Викторовна, к. ф.-м. н., доцент, с. н. с., Лаборатории физики полупроводников ГО «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-8222-8030>

alena.stanchik@bk.ru

Гременок Валерий Феликсович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий Лабораторией физики полупроводников ГО «Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-3442-5299>

gremenok@physics.by

Поступила в редакцию 08.11.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 04.12.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.2: 546.273

Научная специальность ВАК - 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

Двойной борат NaScB_2O_5 : синтез, термическое поведение, электропроводность и электронная структура

А. Н. Соболев^{1,2}, Е. В. Ковтунец^{1,2}, Т. С. Спиридонова^{1,2}, А. Б. Богданов³, А. К. Субанаков^{1,2}✉

¹ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Сахьяновой 8, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», ул. Смолина 24а, Улан-Удэ 670000, Российская Федерация

³ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского строение 1а, Иркутск 664033, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Двойной борат натрия скандия – NaScB_2O_5 , кристаллическая структура которого решена Бэккером и Хэлдом в 2001 г., остается малоисследованным объектом. Кристаллическая структура имеет широкие каналы, которые могут предполагать ионную проводимость ионов натрия. Исходя из этого, целью исследования стало изучение ионной проводимости данного объекта, а также изучение его термического поведения, измерение ИК спектра и расчет электронной структуры квантово-химическим методом.

Экспериментальная часть: Успешно получен двойной борат натрия скандия NaScB_2O_5 методом твердофазных реакций. Проведены исследования с помощью термического анализа, ИК-спектроскопии, ионной проводимости, теоретических оценок энергии активации, путей переноса ионов и первоначальных расчетов электронной структуры для NaScB_2O_5 .

Выводы: Кристаллографические параметры образца NaScB_2O_5 , полученного методом твердофазного синтеза, уточнены методом Ритвельда: моноклинная сингония (пр. гр. $P2_1/c$), $a = 7.2460(2) \text{ \AA}$, $b = 9.7887(3) \text{ \AA}$, $c = 5.9289(2) \text{ \AA}$, $\beta = 71.318(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 398.37(2) \text{ \AA}^3$, $R_{\text{wp}} = 2.81$, $\text{GOF} = 1.64$. Двойной борат плавится инконгруэнтно при температуре 1090°C . Расчет методом *ab initio* ИК спектра NaScB_2O_5 и сравнение его с экспериментальным показало хорошее совпадение положения пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний. Расчетный энергетический барьер по иону кислорода составил 0.998 эВ , значение которого близко к экспериментально определенному 0.9 эВ . Значение ионной проводимости при 1023 K составило $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. Ширина запрещенной зоны составила около 6.83 эВ .

Ключевые слова: натрий скандиевый борат, твердофазный синтез, термический анализ, ИК спектроскопия, электропроводность

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 23-23-00451) и частично при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Благодарности: Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. Шендрику Р. Ю. за помощь в работе с веб-приложением ArDI. Исследования методами РФА, термического анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и проводимости проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования БИП СО РАН. Расчеты *ab initio* проводились на комплексе «Академик В. М. Матросов» Иркутского суперкомпьютерного центра СО РАН [<https://hpc.icc.ru/>].

Для цитирования: Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Богданов А. И., Субанаков А. К. Двойной борат NaScB_2O_5 : синтез, термическое поведение, электропроводность и электронная структура. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 454–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

✉ Алексей Карпович Субанаков, subanakov@binm.bscnet.ru

© Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Богданов А. И., Субанаков А. К., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Sobolev A. N., Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Bogdanov A. I., Subanakov A. K. Double borate NaScB_2O_5 : synthesis, thermal stability, ionic conductivity, IR spectroscopy, and electronic structure. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 454–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

1. Введение

Бораты обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, что определяет их значительный потенциал для исследований в различных областях. Они являются превосходными исходными материалами для оптических приложений. Благодаря кристаллографическому разнообразию, широкому диапазону оптической прозрачности и уникальным свойствам, бораты получили широкое признание как нелинейно-оптические материалы в ультрафиолетовой (УФ) и глубокой УФ области [1–7]. В настоящее время в коммерческих целях используются следующие нелинейно-оптические кристаллы: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [8] и LiB_3O_5 [9]. Кроме вышеперечисленных особое внимание материаловедов занимают следующие нелинейно-оптические кристаллы: $\text{CsLiB}_6\text{O}_{12}$ [10], $\text{KBe}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2$ [11], $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{F}_7$ [12], BiB_3O_6 [13]. Центросимметричные бораты, такие как: $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [14], $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ [15], $\text{Ba}_3\text{YB}_9\text{O}_{18}$ [16], $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ [17], имеющие высокое двулучепреломление, являются перспективными материалами для поляризации света в глубоком УФ-диапазоне.

Пиробораты, содержащие $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ анионную группу, впервые структурно были охарактеризованы в 1950 г. [18]. Пиробораты можно разделить на два класса: щелочно-земельные пиробораты $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ (щелочноземельные металлы)) [19], $\text{Li}_{3,366}\text{Mg}_{0,317}\text{B}_2\text{O}_5$ [20], BaMnB_2O_5 [21] и пиробораты переходных металлов $\text{MM}'\text{B}_2\text{O}_5$: $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ [22], $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{B}_2\text{O}_5$ [23], $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{B}_2\text{O}_5$ [23]. Кроме того, существуют пиробораты щелочных $\text{Li}_2\text{PbB}_2\text{O}_5$ [24] и редкоземельных металлов $\text{Pr}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{MoO}_4)$ [25]. Бораты, содержащие пироборатную группу – $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, могут считаться одними из наиболее перспективных для двулучепреломления света в глубоком УФ-диапазоне [26]. Для высокого двулучепреломления необходимо, чтобы боратные треугольники в $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ группе были компланарны, т. е. лежали в одной плоскости.

Наш научный интерес привлек двойной пироборат натрия скандия – NaScB_2O_5 [27], кристаллическая структура которого решена на монокристаллах, однако остальные свойства и характеристики не исследованы. Для задач поляризации света (двулучепреломления) данный двойной борат не подойдет, т. к. торсионный

угол между плоскостями боратных треугольников составляет около 30° , что неприемлемо для значимого двулучепреломления. Наличие каналов в кристаллической структуре данного бората предполагает высокую ионную проводимость. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение ионной проводимости данного объекта, а также изучение его термического поведения, характеристика его методом ИК-спектроскопии и расчет электронной структуры квантово-химическим методом.

2. Экспериментальная часть

Для твердофазного синтеза двойного бората использовали следующие реактивы Na_2CO_3 (х.ч.), Sc_2O_3 (х.ч.), H_3BO_3 (х.ч.). Перед синтезом карбонат и оксид отжигали при температуре 500°C в течение 8 часов для удаления экстрагированной влаги. Реакционная смесь исходных компонентов Na_2CO_3 , Sc_2O_3 и H_3BO_3 в соотношении 1:1:4, соответственно, была гомогенизирована в агатовой ступке и отожджена при температуре 300°C (скорость нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 24 часов в муфельной печи для удаления летучих продуктов реакции: CO_2 и H_2O . После отжига реакционная смесь была гомогенизирована и отожджена при 500°C 24 ч., после чего проводили рентгенофазовый анализ (РФА) смеси. Далее проводили ступенчатый отжиг при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и окончательно при $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 20 ч с промежуточными перетираниями до достижения равновесия. Однофазность продукта реакции и достижение равновесия контролировали РФА.

Дифрактометры D8 ADVANCE (Bruker AXS) и DM-20 (TONGDA) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением применялись для проведения РФА. Использовались следующие условия съемки: геометрия Брэгга-Брентано, диапазон сканирования от 8 до 80° по 2Θ с шагом 0.02° , температура – комнатная.

Уточнение методом Ритвельда [28] проводили в программном пакете TOPAS 4.2 [29,30].

Термический анализ (дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ)) выполняли на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter thermal analyser (NETZSCH). Термический анализ проводили в платиновых тиглях в температурном диапазоне $200\text{--}1200^\circ\text{C}$ в токе аргона со скоростью

10 °/мин. Использование Pt–PtRh термопары обеспечивает точность измерения $\pm 1^\circ$.

Теоретическая оценка энергетического барьера и путей ионного транспорта в исследуемом борате выполняли с помощью программного пакета SoftBV [31], который использует карты валентных усилий связей.

Экспериментальное измерение электропроводности NaScB_2O_5 проводили на таблетках ($\varnothing = 10$ мм, $h = 1.6$ мм), полученных прессованием (1 кбар) поликристаллического порошка NaScB_2O_5 и их отжигом при 800 °С в течение 4 ч. Для получения электродов коллоидный раствор платины наносился на обе поверхности таблетки и отжигался при 700 °С в течение 1 часа. Электропроводность измерялась двухконтактным методом (импедансметр Z-1500J, диапазон частот 1 Гц – 1 МГц, температурный диапазон измерений 200–750 °С, скорость нагрева и охлаждения 2 °/мин). Значение энергии активации рассчитывалось из наклона касательной электропроводности в координатах Аррениуса $\lg(\sigma T) - (10^3/T)$.

Ab initio расчеты проводились с использованием пакета программного обеспечения VASP [32], основанного на теории функционала плотности (DFT). В расчетах использовался псевдопотенциальный подход с базисными функциями в виде плоских волн. Предел кинетической энергии 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка волновых векторов $2 \times 1 \times 2$ с центром в точке Г. Позиции атомов сместились при релаксации ячейки силой не более 0.001 эВ/Å. Для расчетов электронной структуры NaScB_2O_5 был использован обменно-корреляционный функционал Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) [33]. ИК-спектр был рассчитан в VASP, используя процедуры, входящие в Phonopy code [34]. Для расчетов электронных состояний плотности использовался гибридный функционал HSE06 [35]. График электронных состояний плот-

ности был сгенерирован в [https://github.com/Qi-jingZheng/pyband].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура

Для идентификации целевой фазы и ее чистоты был применен метод Ритвельда. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 известна и описана в [27], позиции атомов и их смещения не были уточнены. Все рефлексы на дифрактограмме отнесены к моноклинному двойному борату натрия скандия NaScB_2O_5 (пр. гр. $P2_1/c$) [27] с низкими факторами неадекватности: $R_{\text{wp}} = 2.81\%$, $R_p = 2.12\%$, $R_{\text{exp}} = 1.71\%$, $\chi^2 = 1.64$, $R_B = 1.59\%$. На рис. 1 представлены экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы NaScB_2O_5 . Параметры элементарной ячейки NaScB_2O_5 уточненные в данной работе в сравнении с данными работы [27] и представлены в табл. 1.

Кристаллическая структура NaScB_2O_5 (рис. 2а) состоит из слегка искаженных октаэдров $[\text{ScO}_6]$, которые формируют зигзагообразные цепочки вдоль оси «с», соединяясь через общие ребра. Эти цепочки объединяются между собой через пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]$ и искаженные тетраэдры $[\text{NaO}_4]$. Каждая пироборатная группа соединена с пятью октаэдрами $[\text{ScO}_6]$ и тремя тетраэдрами $[\text{NaO}_4]$. Пироборатная группа состоит из двух плоских треугольников $[\text{BO}_3]$, объединенных через общую кислородную вершину с углом поворота около 40°. На рис. 2б проиллюстрирована проекция на плоскость $(20\bar{1})$, где показаны «широкие каналы», заполненные катионами натрия. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 построена по данным [27] в программе Diamond 3.2.

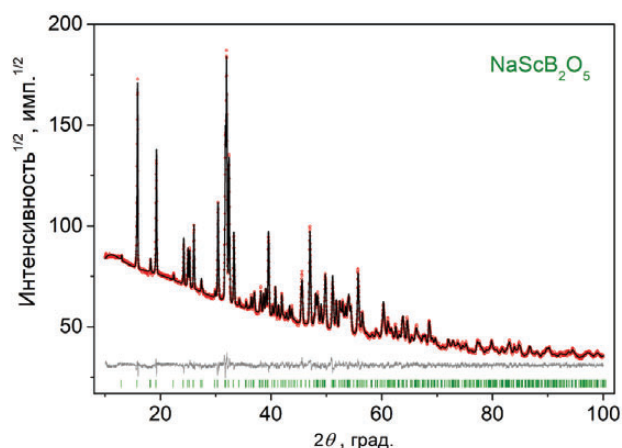


Рис. 1. Экспериментальная (красная), рассчитанная (черная) и разностная (серая) дифрактограммы NaScB_2O_5 , полученные с помощью метода Ритвельда

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки NaScB_2O_5 в сравнении с данными [27]

Пр. гр.	моноклинная $P2_1/c$ [в этой работе]	моноклинная $P2_1/c$ [27]
a , Å	7.2460(2)	7.2339(6)
b , Å	9.7887(3)	9.7966(6)
c , Å	5.9289(2)	5.9233(5)
α , °	90	90
β , °	71.318(1)	71.483(8)
γ , °	90	90
V , Å ³	398.37(2)	398.0

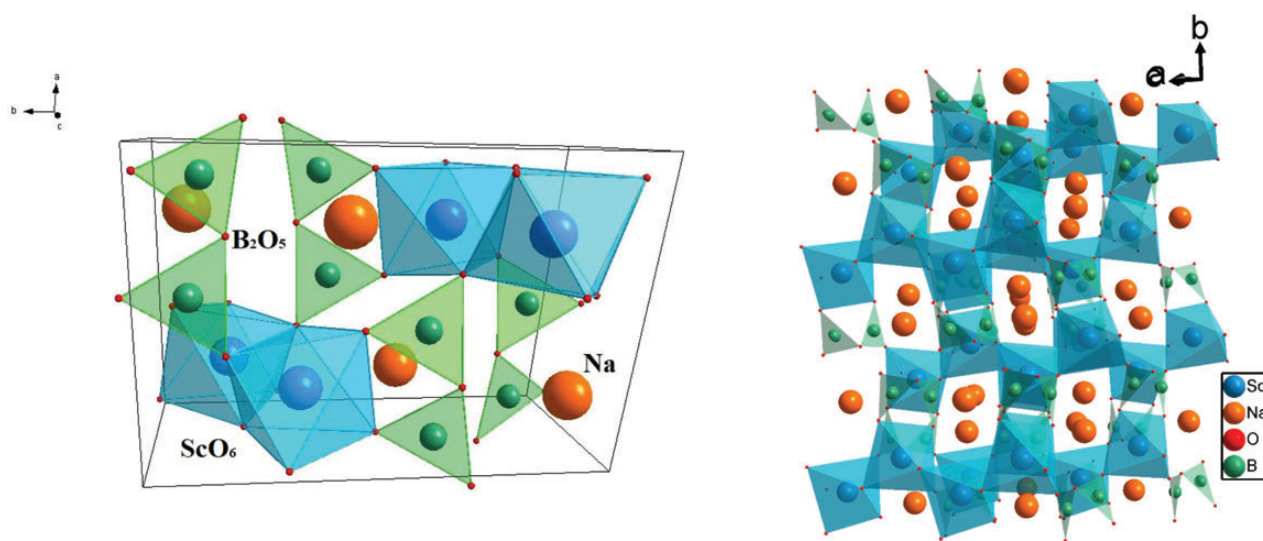


Рис. 2. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 (а); проекция кристаллической структуры NaScB_2O_5 на плоскость $(20\bar{1})$ (б)

3.2. Термические свойства

На рис. 3 представлены кривые нагрева и охлаждения двойного бората NaScB_2O_5 в температурном интервале от 200 до 1200 °С. Эндотермический эффект при 1090 °С соответствует температуре плавления двойного бората. На кривой ДСК охлаждения наблюдаются три эндозффекта, соответствующие кристаллизации продуктов разложения NaScB_2O_5 , что может считаться косвенным подтверждением инкогруэнтного плавления данного бората. Дифрактограмма NaScB_2O_5 после плавления представлена в дополнительных материалах (S1), на которой зафиксированы рефлексы следующих соединений: ScBO_3 [01-079-0097], Sc_2O_3 [00-005-0629] и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [00-053-1124]. Плавление NaScB_2O_5 для РФА проводили в корундовом (Al_2O_3) тигле, что повлекло взаимодействие расплава бората с материалом тигля, поэтому на дифрактограмме обнаружены рефлексы двойного бората алюминия и натрия ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Результаты РФА образцов, отожженных при температурах (700, 750, 800, 850, 900, 950 °С) показали наличие только фазы NaScB_2O_5 , что свидетельствует о термической стабильности NaScB_2O_5 при указанных температурах.

3.3. Электропроводность

3.3.1. Теоретическая оценка электропроводности

Потенциальные барьеры и пути ионного транспорта натрия и кислорода оценивались с помощью карт сумм валентных усилий. Согласно расчетам в общую электропроводность NaSc-

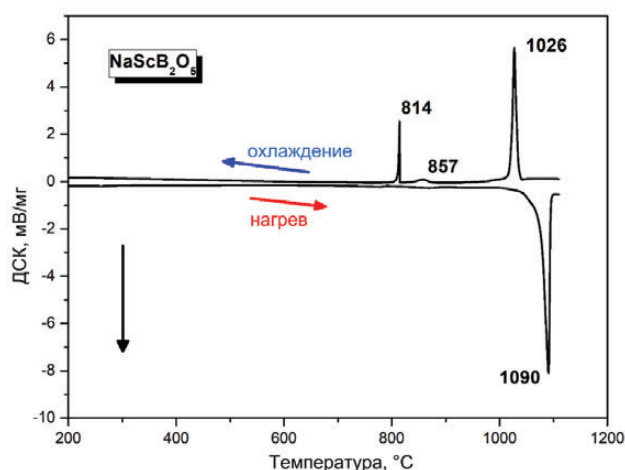


Рис. 3. ДСК кривые NaScB_2O_5

B_2O_5 могут быть вклады как ионов натрия, так и ионов кислорода (табл. 2), указывающие на трехмерную проводимость данных ионов в кристаллической структуре исследуемого бората. Однако барьер двумерной проводимости натрия (0.936 эВ) сопоставим с энергетическим барьером трехмерной проводимости кислорода (0.998 эВ), при этом аналогичный для ионов натрия значительно ниже (1.246 эВ). Энергетический профиль вдоль пути ионов натрия представлен на рис. 4, а расчётные изоповерхности энергетических барьеров ионов натрия и кислорода на рис. 5 и 6.

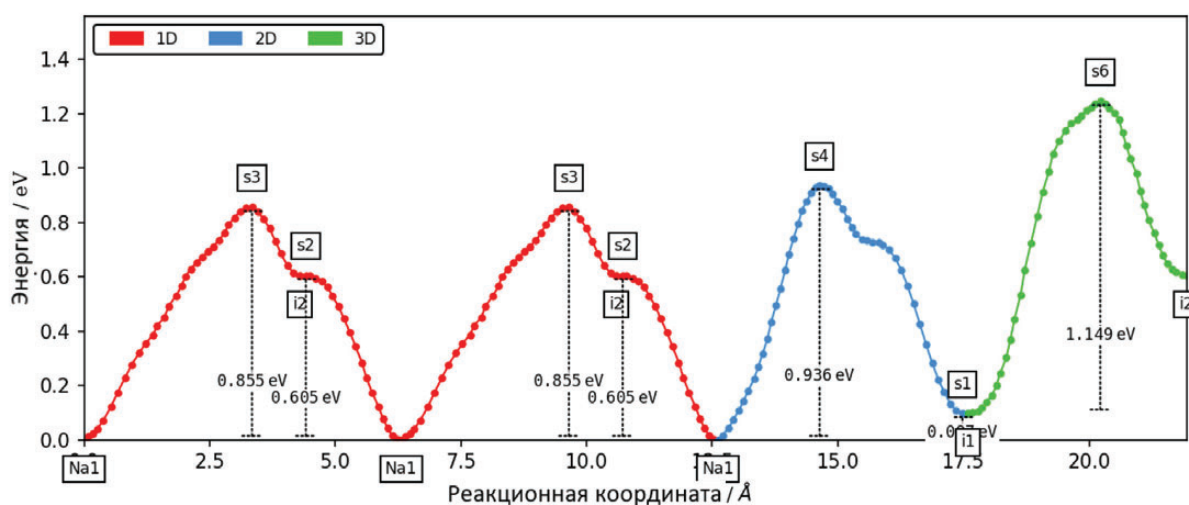
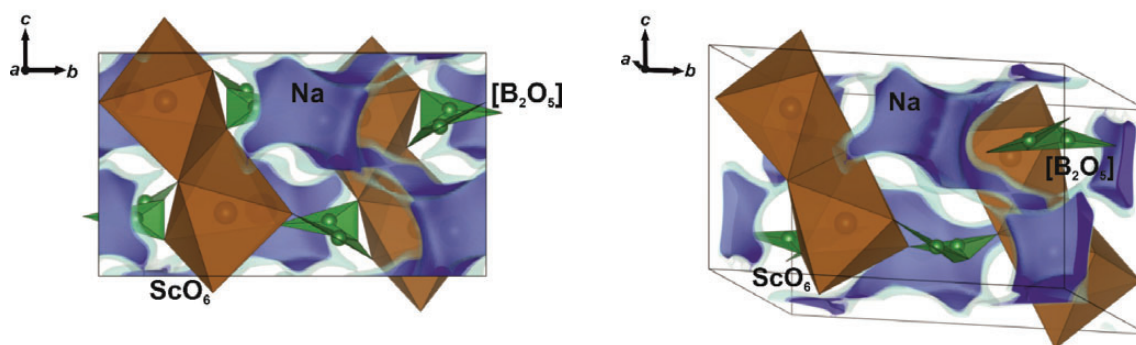
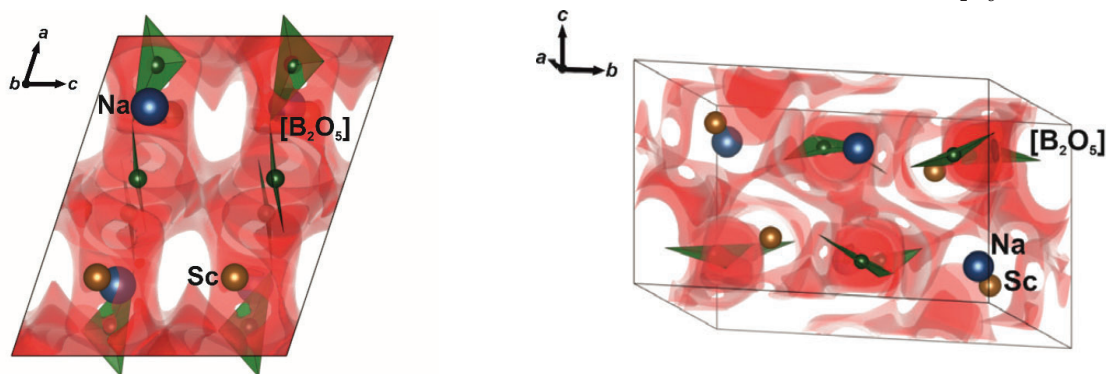
3.3.2. Экспериментальное измерение электропроводности

Температурная зависимость электропроводности представлена на рис. 7 в координа-

Таблица 2. Рассчитанные энергетические барьеры для пробных ионов в NaScB_2O_5

Ион	Энергетический барьер, эВ	Размерность проводимости
Na ⁺	0.856	1D [0,0,1]
	0.936	2D (1,0,0)
	1.246	3D
O ²⁻	0.629	1D [1,0,-1]
	0.998	3D

тах Аррениуса. Полученная зависимость близка к линейной. Проводимость варьирует от $0.6 \cdot 10^{-7}$ См/см (300°C , $E_a = 0.7$ эВ) до $0.6 \cdot 10^{-5}$ См/см (750°C , $E_a = 0.9$ эВ). На рис. 8 изображены спектры импеданса двойного бората. Полученная взаимозависимость $Z''(Z')$ является типичной для ионных проводников с блокирующими электродами, линия в низкочастотной области, отвечающая блокирующим ионный транспорт электродам, так же указывает на ионный характер проводимости.


Рис. 4. Энергетический профиль вдоль пути транспорта иона натрия в структуре NaScB_2O_5

Рис. 5. Рассчитанные изоповерхности энергии активации натрия в структуре NaScB_2O_5

Рис. 6. Рассчитанные изоповерхности энергии активации кислорода в структуре NaScB_2O_5

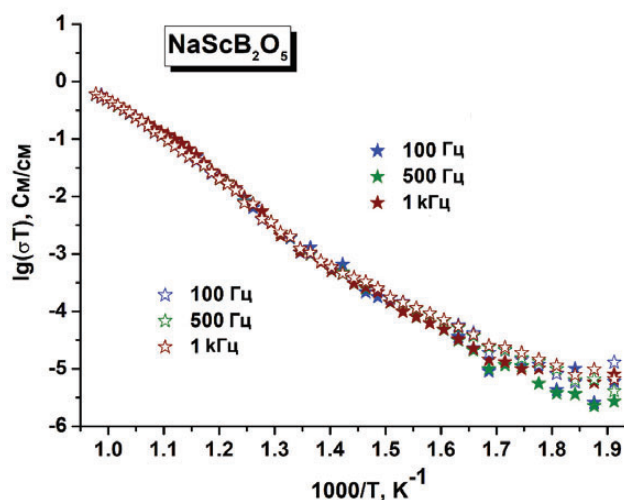


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности NaScB_2O_5

3.4. ИК-спектры

ИК-спектр бората натрия скандия измеряли с целью сравнения со спектрами известных пироборатов и ИК-спектром NaScB_2O_5 , рассчитанным методом *ab initio*. Полоса при 1323 см^{-1} относится к антисимметричным валентным колебаниям VO_3 группы, тогда как полосы при 1130 , 989 и 856 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям связей В – О в VO_3 группе. Полосы око-

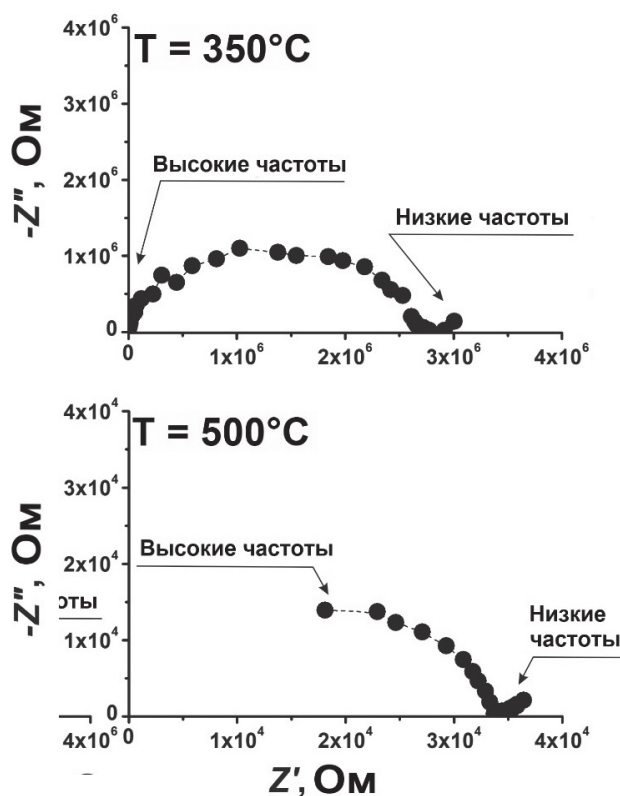


Рис. 8. Профили импеданса NaScB_2O_5 , измеренные при разных температурах

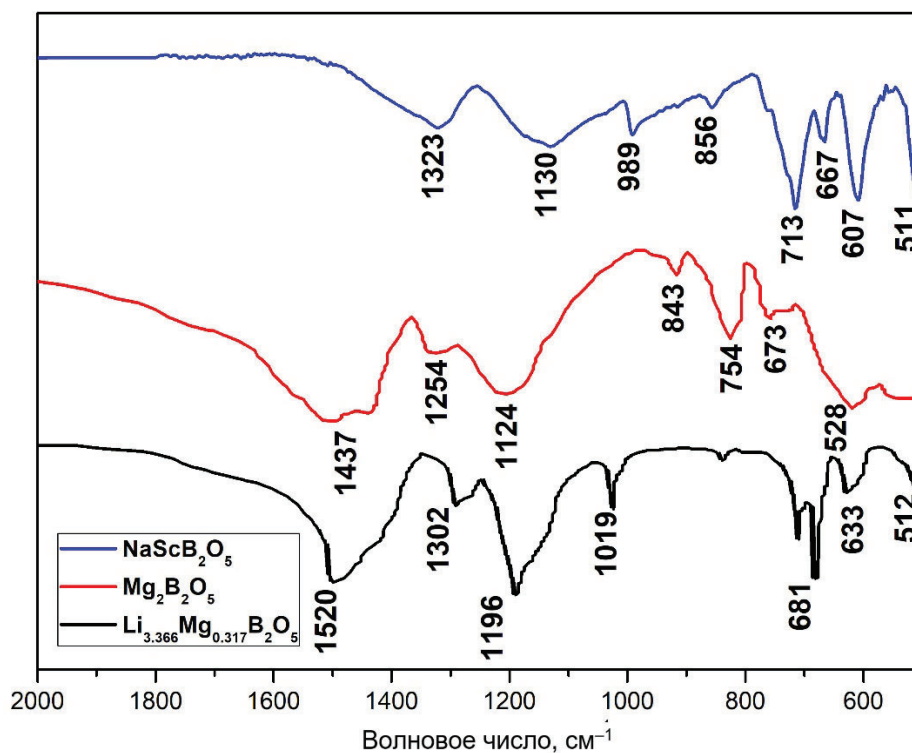


Рис. 9. ИК спектры NaScB_2O_5 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_{0.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$ [20]

ло 713, 667, 607 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям BO_3 группы, а полоса при 511 см^{-1} к деформационному колебанию в плоскости. Таким образом, ИК-спектры дополнительно подтвердили треугольную координацию бора, найденную из решения кристаллической структуры NaScB_2O_5 . Кроме того, с помощью интернет приложения ArDI (<https://ardi.fmm.ru/>) проведено сравнение полученного ИК-спектра NaScB_2O_5 с ИК-спектрами минералов [36]. В результате поиска были обнаружены следующие минералы со сходным ИК-спектром: суанит, шимазакиит, клинокурчатовит и курчатовит (S2). Все вышеперечисленные минералы относятся к боратам с пирогруппой – B_2O_5 . Дополнительно методом *ab initio* рассчитан ИК-спектр NaScB_2O_5 . Сравнение показало относительно хорошее совпадение положения пиков поглощения расчётного спектра с экспериментальным (рис. 10). Как видно из рис. 10, наблюдается различие интенсивностей расчетного и экспериментального спектров. Несоответствие интенсивностей между рассчитанным и экспериментальным ИК-спектрами, по нашему мнению, вызвано, во-первых, использованием в расчете гармонического приближения, во-вторых, пренебрежением температурными эффектами, т. к. методика расчета подразумевает расчет при абсолютном нуле. Тем не менее, из рисунка видно хорошее совпадение между рассчитанными и измеренными положениями пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний.

3.5. Электронная структура

Кристаллическая решетка NaScB_2O_5 прошла релаксацию до минимума полной энергии. Кри-

сталлическая структура NaScB_2O_5 была оптимизирована в рамках теории функционала плотности с функционалом PBEsol. Вектора решетки были зафиксированы на значениях, определенных экспериментально, а позиции атомов релаксировались до тех пор, пока максимальная компонента сил, действующих на атомы, не стала меньше 0.001 эВ/Å. После релаксации геометрии объём элементарной ячейки не изменился, однако атомы значительно сместились со своих первоначальных положений. Максимальные смещения атомов Na составили 0.062 Å, Sc – 0.016 Å, B – 0.032 Å и O – 0.054 Å. Затем, используя оптимизированную кристаллическую решётку, с помощью теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного взаимодействия HSE06 была рассчитана зонная структура вещества. На рис. 11 представлено распределение электронной плотности NaScB_2O_5 . Потолок валентной зоны занимают в основном O-2p орбитали. Дно зоны проводимости состоит в основном из 4d-орбиталей скандия. Ширина запрещённой зоны составляет примерно 6 эВ.

4. Заключение

Двойной натрий скандиевый борат NaScB_2O_5 получен методом твердофазного синтеза. Кристаллографические параметры синтезированного образца были уточнены с использованием метода Ритвельда. Температура инконгруэнтного плавления составила 1090 °С. Сравнение экспериментального и расчетного ИК-спектров показало хорошее совпадение положения пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний. С помощью карт сумм валентных усилий проведен расчет энергетических барье-

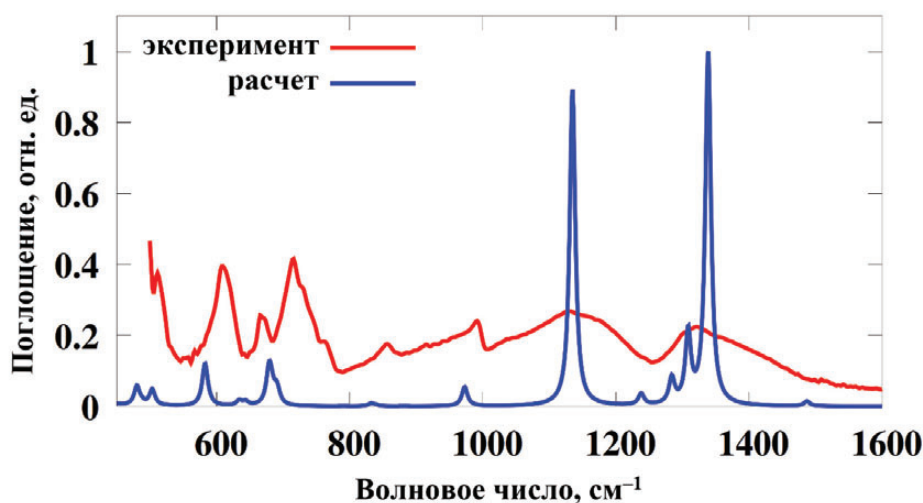


Рис. 10. Измеренный и рассчитанный спектр NaScB_2O_5

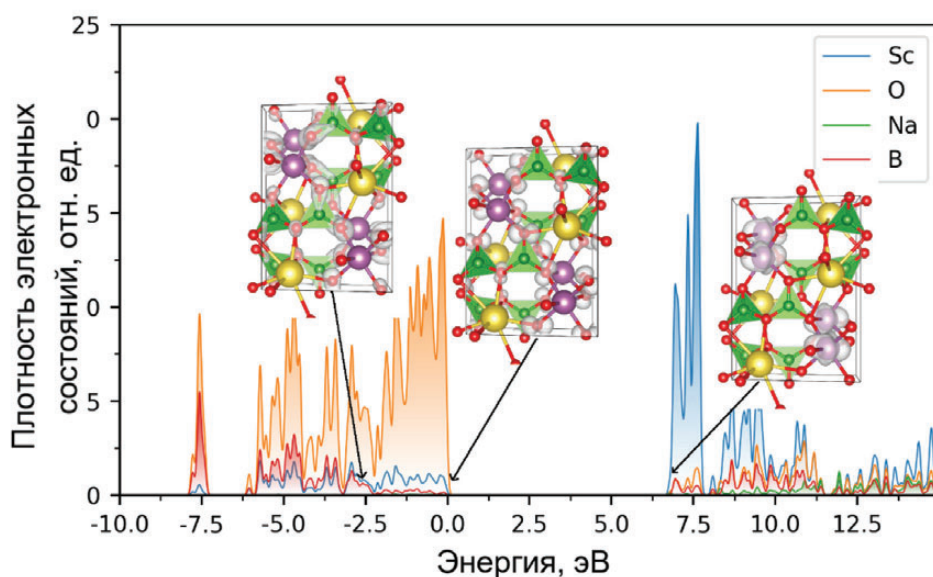


Рис. 11. Электронная плотность состояний NaScB_2O_5

ров и путей ионного транспорта ионов натрия и кислорода, согласно которым наиболее вероятным считается трехмерная проводимость по кислороду (0.998 эВ) и двумерная по натрию (0.936 эВ). Экспериментальные измерения электропроводности согласуются с расчётными данными ($E_a = 0.9$ эВ). Значение ионной проводимости NaScB_2O_5 составляет $0.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 750 °С. Ширина запрещенной зоны равна 6.83 эВ.

Дополнительные материалы к статье публикуются в электронной версии на сайте журнала.

Заявленный вклад авторов

Соболев А. Н. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Ковтунец Е. В. – концепция исследования, развитие методологии. Спиридонова Т. С. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Богданов А. И. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Субанакон А. К. – написание и редактирование текста, научное руководство.

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. Huang C., Mutailipu M., Zhang F., ... Pan S. Expanding the chemistry of borates with functional $[\text{BO}_2]^-$ anions. *Nature Communications*. 2021;12: 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>

2. Li S., Li W., Li X., ... Li C. A bifunctional primitive strategy induces enhancements of large second harmonic generation and wide UV transmittance in rare-earth borates containing $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ groups. *Chemical Science*. 2024;15: 8959–8965. <https://doi.org/10.1039/d4sc01853b>

3. Wu H., Wei Z., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. Assembly of π -conjugated $[\text{B}_3\text{O}_6]$ units by mer-isomer $[\text{YO}_3\text{F}_3]$ octahedra to design a UV nonlinear optical material, $\text{Cs}_2\text{Yb}_3\text{O}_6\text{F}_2$. *Angewandte Chemie*. 2024;136. <https://doi.org/10.1002/ange.202406318>

4. Zhang W., Hou X., Han S., Pan S. Toward the ultraviolet (UV) or deep-UV nonlinear optical crystals: the combination of π -conjugated planar $[\text{XY}_3]$ and tetrahedral $[\text{XY}_4]$. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;505: 215664. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215664>

5. Li Q.-F., Chen W.-F., Lan Y.-Z., Cheng J.-W. Recent progress in ultraviolet and deep-ultraviolet nonlinear optical aluminoborates. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2023;42(3): 100036. <https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2023.100036>

6. Kang L., Lin Z. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: concept development and materials discovery. *Light: Science & Applications*. 2022;11: 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00899-1>

7. Halasyamani P. S. Zhang W. Viewpoint: inorganic materials for UV and deep-UV nonlinear-optical applications. *Inorganic Chemistry*. 2017;56: 12077–12085. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02184>

8. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality nlo crystals in the borate series. *International Reviews in Physical Chemistry*. 1988;8: 65–91. <https://doi.org/10.1080/01442358909353223>

9. Chen C., Wu Y., Jiang A., ... Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 . *Journal of the Optical Society of America B*. 1989;6(4): 616. <https://doi.org/10.1364/josab.6.000616>

10. Mori Y., Kuroda I., Nakajima S., Sasaki T., Nakai S. New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate. *Applied Physics Letters*. 1995;67: 1818–1820. <https://doi.org/10.1063/1.115413>
11. Chen C. T., Wang G. L., Wang X. Y., Xu Z. Y. Deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -discovery, growth, optical properties and applications. *Applied Physics B*. 2009;97: 9–25. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3554-4>
12. Chen C., Wang Y., Wu B., Wu K., Zeng W., Yu L. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_7\text{O}_{17}$. *Nature*. 1995;373: 322–324. <https://doi.org/10.1038/373322a0>
13. Fröhlich R., Bohatý L., Liebertz J. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB_3O_6 . 1984;40: 343–344. <https://doi.org/10.1107/S0108270184004078>
14. Guoqing Z., Jun X., Xingda C., Fuxi G. Growth and spectrum of a novel birefringent α - BaB_2O_4 crystal. *Journal of Crystal Growth*. 1998;191(3): 517–519. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00162-6)
15. Zhang S., Wu X., Song Y., Ni D., Hu B., Zhou T. Growth of birefringent $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ crystals by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. 2003;252: 246–250. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00867-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00867-4)
16. Ming H., Xiaolong C., Yuping S., Jun L., Jingtai Z., Chengjun D. $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$: a promising scintillation crystal. *Crystal Growth and Design*. 2007;7(2): 199–201. <https://doi.org/10.1021/cg0606141>
17. Chen X., Zhang B., Zhang F., Pan S. Designing an excellent deep-ultraviolet birefringent material for light polarization. *Journal of the American Chemical Society*. 2018;140: 16311–16319. <https://doi.org/10.1021/JACS.8B10009>
18. Berger S. V., Hassel O., Webb M., Rottenberg M. The crystal structure of cobaltpyroborate. *Acta Chemica Scandinavica*. 1950;4: 1054–1065. <https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.04-1054>
19. Cheng W. D., Zhang H., Zheng F. K., Chen J. T., Zhang Q. E., Pandey R. Electronic structures and linear optics of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (A = Mg, Ca, Sr) pyroborates. *Chemistry of Materials*. 2000;12: 3591–3594. <https://doi.org/10.1021/cm000188l>
20. Zhou C., Cheng J., Li H., Beysen S. $\text{Li}_{3.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$: the first pyroborate in the Li_2O - MgO - B_2O_3 system. *Inorganic Chemistry Communications*. 2018;93: 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.018>
21. Maschmeyer E. M., Sanjeewa L. D., Ranmohotti G. S. Crystal structure of BaMnB_2O_5 containing structurally isolated manganese oxide sheets. *Acta Crystallogr Sect E Crystallogr Commun*. 2016;72: 1315–11320. <https://doi.org/10.1107/S2056989016013074>
22. Platonov M. S., Ivanova N. B., Kazak N. V., Ovchinnikov S. G. Crystal structure and magnetism of $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ pyroborate. *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. 2011;4: 298–307. Режим доступа: <https://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/2425/platonov.pdf?sequence=1>
23. Busche S., Bluhm K. Synthese und Kristallstruktur der ersten zinkhaltigen Pyroborate $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_5)$ und $\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_5)$. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1995;50(10): 1445–1449. <https://doi.org/10.1515/znB-1995-1003>
24. Yan J., Chu D., Chen Z., Han J. $\text{Li}_2\text{PbB}_2\text{O}_5$: a pyroborate with large birefringence induced by the synergistic effect of stereochemical active lone pair cations and π -conjugated $[\text{B}_2\text{O}_5]$ groups. *Inorganic Chemistry*. 2022;61(46): 18795–801. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03469>
25. Held P., Becker P. Diprasedymium(III) pyroborate molybdate(VI), $\text{Pr}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{MoO}_4)$. *Crystallographic Communications*. 2008;64(6). <https://doi.org/10.1107/S1600536808010386>
26. Zhang M., An D., Hu C., Chen X., Yang Z., Pan S. Rational design via synergistic combination leads to an outstanding deep-ultraviolet birefringent $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$ material with an unvalued B_2O_5 functional gene. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141: 3258–3264. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13402>
27. Becker P., Held P. Crystal structure of sodium scandium borate, NaScB_2O_5 . *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. 2001;216(1-4): 35. <https://doi.org/10.1524/NCRS.2001.216.14.35>
28. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2: 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
29. Coelho A. A. Topas: general profile and structure analysis software for powder diffraction data. Bruker AXS, 2005.
30. Dinnebier R. E., Leineweber A., Evans J. Rietveld refinement practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS. 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110461381-201>
31. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2019;75: 18–33. <https://doi.org/10.1107/S2052520618015718>
32. Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995;192–193: 222–229. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00355-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00355-X)
33. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., ... Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*. 2008;100: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
34. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*. 2015;108: 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
35. Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*. 2006;125(22). <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
36. Шендрик Р. Ю., Плечов П. Ю., Смирнов С. З. ArDI – система обработки и анализа колебательных спектров минералов. *Новые данные о минералах*. 2024;58(2): 26–35. <https://doi.org/10.25993/fm.2024.58.2024.008>

Информация об авторах

Соболев Андрей Николаевич, лаборант кафедры общей и аналитической химии, Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-2286-1380>
sobolevan02@mail.ru

Ковтунец Евгений Викторович, н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>
kovtunets@gmail.com

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

<https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>
spiridonova-25@mail.ru

Богданов Александр Иванович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории монокристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0001-8639-4730>
alex.bogdanov2012@gmail.com

Субанакوف Алексей Карпович, к. х. н., заведующий лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>
subanakov@binm.bsnet.ru

Поступила в редакцию 24.10.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 05.12.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.081.6

Научная специальность ВАК - 1.4.6 Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

Сопряженные явления концентрационной поляризации в системах с анионообменными мембранами до и после их участия в электродиализе тартрат-содержащих растворов

О. А. Юрченко[✉], К. В. Солонченко, Н. Д. Письменская

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет,
Ставропольская 149, Краснодар 350040, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Гомогенная анионообменная мембрана ASE и гетерогенная анионообменная мембрана МА-41П исследованы в 20±1 мМ растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 и 9.0, где Т – это кислотный остаток винной кислоты. Оптические изображения и краевые углы смачивания поверхностей мембран, а также их вольт-амперные кривые и pH обессоливаемых растворов измерены до и после использования ASE и МА-41П в электродиализе.

Экспериментальная часть: Установлено, что в случае щелочного раствора закономерности развития концентрационной поляризации не отличаются от хорошо известных для сильных электролитов. В кислом растворе способность тартратов к участию в реакциях протонирования-депротонирования является причиной увеличения в 4–5 раз эмпирического предельного тока по сравнению с теоретическим предельным током, рассчитанным в рамках конвективно-диффузионной модели. Рассмотрены механизмы переноса тартратов через анионообменные мембраны, если обессоливаемый раствор в основном содержит молекулы винной кислоты.

Выводы: Показано, что длительная (около 50 ч) эксплуатация в интенсивных токовых режимах приводит к появлению большого количества каверн на поверхности ASE и к увеличению доли ионообменного материала на поверхности МА-41П. Поверхности обеих мембран становятся более гидрофобными. Анализ вольт-амперных кривых позволяет предположить, что электрохимическая деструкция поверхности ASE и специфические взаимодействия тартратов со слабоосновными фиксированными группами обеих мембран приводят к ослаблению генерации протонов и влияют на развитие электроконвекции.

Ключевые слова: электродиализ, тартраты, анионообменные мембраны, вольт-амперные кривые, предельный ток, электроконвекция, каталитическая диссоциация воды

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда в рамках проекта № 24-29-20097

Для цитирования: Юрченко О. А., Солонченко К. В., Письменская Н. Д. Сопряженные явления концентрационной поляризации в системах с анионообменными мембранами до и после их участия в электродиализе тартрат-содержащих растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 464–477. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

For citation: Yurchenko O. A., Solonchenko K. V., Pismanskaya N. D. Coupled phenomena of concentration polarization in systems with anion-exchange membranes before and after their participation in electrodialysis of tartrate-containing solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 464–477. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

✉ Юрченко Олеся Алексеевна, e-mail: olesia93rus@mail.ru

© Юрченко О. А., Солонченко К. В., Письменская Н. Д., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Электродиализ (ЭД), все шире применяются для извлечения винной кислоты из отходов пищевых производств [1, 2, 3], получения винной кислоты из ее солей [4], коррекции pH винома-териалов [5], тартратной стабилизации вина [6]. Электродиализная стабилизация подразумевает извлечение анионов винной кислоты через анионообменные мембраны (АОМ) и катионов ка-лия через катионообменные мембраны (КОМ) камер обессоливания электродиализаторов в наложенном электрическом поле. Этот прием предотвращает выпадение винного камня при длительном хранении вина [7]. Систематиче-ские исследования в области применения ЭД в виноделии начались в 70-х годах прошлого века [8, 9, 10] и привели к разработке автоматизиро-ванной технологии [11, 2, 13] с использованием обычных мембранных пакетов, в которых чере-дуются катионо- и анионообменные мембраны [14] или обычного ЭД, совмещенного с электро-диализом с биполярными мембранами [15, 16]. Степень деминерализации вина в тракте обес-соливания контролируется по электропровод-ности, значение которой зависит от типа вина. Уменьшение электропроводности вина на 20 % соответствует снижению содержания винной кислоты на 10–15 %. Конкретные параметры ЭД тартратной стабилизации, как правило, подби-рают эмпирически для каждого типа вина [17]. Известно, что оптимальной концентрации ани-онов винной кислоты удастся достичь, если сни-зить электропроводность на 15–20 % для моло-дых вин, 5–15 % для старых вин [18] и 20–30 % для десертных вин [18, 19].

Существует несколько факторов, которые сдерживают широкое внедрение ЭД для пере-работки растворов, содержащих тартраты или различные формы других многоосновных кис-лот. Во-первых, это более низкие выходы по току и более высокие энергозатраты по сравне-нию с достигаемыми при электродиализе силь-ных электролитов (например, NaCl) [20, 21]. Во-вторых, это более быстрая деградация свойств широко применяемых анионообменных мем-бран в растворах многоосновных кислот или их солей [22, 23] по сравнению с растворами силь-ных электролитов. Оба этих фактора вызваны особенностями структуры и участием многоос-новных кислот в реакциях протонирования-де-протонирования с водой.

Винная кислота (2,3-дигидроксипентандиовая кислота, согласно номенклатуре IUPAC, $C_4H_6O_6$)

является достаточно крупной молекулой, кото-рая содержит две гидроксильные и две карбок-сильные группы (рис. 1).

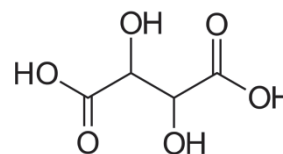
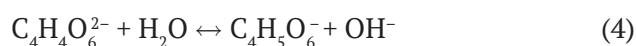
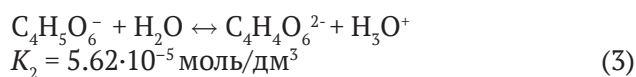
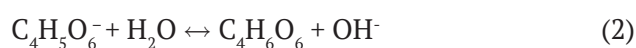
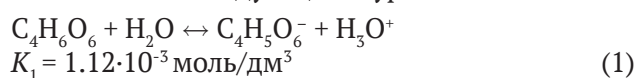


Рис. 1. Структурная формула винной кислоты [24]

Структура винной кислоты (H_2T , где Т – кис-лотный остаток) предопределяет высокую сте-пень гидратации ее анионов (числа их гидрата-ции равны 14 ± 3 [24]), а также возможные сте-рические затруднения при переносе таких ио-нов через АОМ [25]. Кроме того, не исключены специфические взаимодействия карбоксиль-ных групп с первичными и вторичными ами-нами, являющимися фиксированными группа-ми мембран. Такие взаимодействия, а именно, образование «связанных частиц», характерно для многоосновных оксикислот [26]. Оно выз-вано не только электростатическими взаимо-действиями, но и формированием водородных связей, а также донорно-акцепторным обо-ществлением протонов между карбоксильны-ми группами кислот и слабоосновными аминог-руппами [27]. Образование «связанных частиц» объясняет наблюдаемую многими исследовате-лями сорбцию анионообменными мембранами анионов многозарядных кислот, в том числе тар-тратов [22, 23].

Реакции протонирования-депротонирова-ния, значения равновесных констант которых нетрудно найти в справочной литературе [27], описываются следующими уравнениями:



Расчеты с использованием этих констант дают распределение мольных долей различных форм винной кислоты в зависимости от pH рас-твор (рис. 2). Из этих зависимостей следует, что электрический заряд тартратов чрезвычайно чувствителен к pH среды.

Целью данного исследования является срав-нительный анализ развития концентрационной

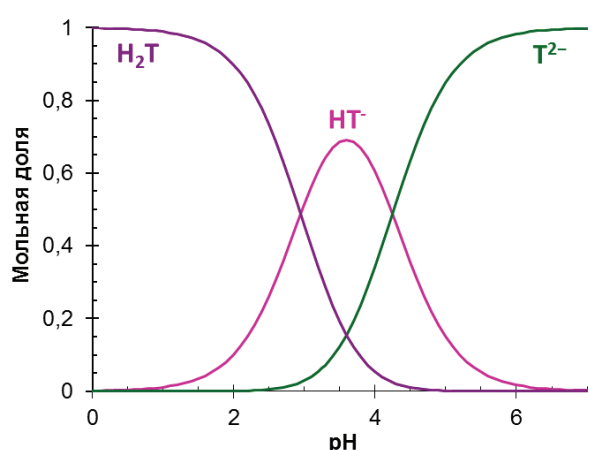


Рис. 2. Распределение мольных долей различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора

поляризации в системах анионообменная мембрана/раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 или 9.0 в зависимости от характеристик поверхности мембран, а также оценка влияния на это развитие долговременной эксплуатации мембран в этих растворах.

Для исследований выбраны гомогенная мембрана ASE (Astom, Япония) и гетерогенная мембрана МА-41П (ООО Шекиноазот, Россия). Исследования выполнены с использованием «свежих» образцов мембран и тех образцов, которые функционировали в лабораторном ЭД аппарате при извлечении тартратов из растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ в допредельных и сверхпредельных токовых режимах.

2. Объекты и методы

2.1. Растворы

Эксперименты были выполнены в 20 ± 1 mM растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$. Их готовили из порошка

винной кислоты (Вектон, Россия) и дистиллированной воды (сопротивление 1 МОм·см, pH 5.6 ± 0.1). Значения pH корректировали с использованием 100 ± 1 mM раствора NaOH (Вектон, Россия). Значения суммарной молярной концентрации тартратов в приготовленных растворах проверяли с помощью хроматографической системы DIONEX ICS-3000 (США) с кондуктометрическим детектором и блоком подавления фонового сигнала. Электропроводность растворов определяли при 25 °С кондуктометром Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Распределение различных форм винной кислоты в зависимости от pH раствора рассчитывали с учетом равновесных констант диссоциации винной кислоты по 1-й и 2-й ступеням [28]. Основные характеристики растворов представлены в табл. 1.

2.2. Мембраны

Некоторые из свойств анионообменных мембран производства Astom, Япония (ASE), и ООО Шекиноазот, Россия (МА-41П) представлены в статьях [28, 29] и суммированы в табл. 2. Из данных ИК-Фурье спектроскопии [30] следует, что ионообменный материал «свежей» псевдогомогенной мембраны ASE практически не содержит слабоосновных фиксированных групп. Электрохимическое поведение гетерогенной мембраны МА-41П в растворах NaCl также указывает на их отсутствие, по крайней мере, до эксплуатации этой мембраны в интенсивных токовых режимах [30]. Мембраны армированы тканями из капрона (МА-41П) [31] или смеси полиэтилена и полипропилена (ASE) [32]. Отсутствие макропор обеспечивает низкое значение объемной доли межгелевого пространства (f_2) ASE (табл. 2). На-

Таблица 1. Некоторые характеристики 20 ± 1 mM растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$

pH	Электропроводность, мкСм·см ⁻¹	H ₂ T, %	HT ⁻ , %	T ²⁻ , %
2.5 ± 0.1	1525 ± 5	73.5 ± 0.1	26.0 ± 0.1	0.5 ± 0.1
9.0 ± 0.1	3570 ± 5	0	0.1 ± 0.1	99.9 ± 0.1

Таблица 2. Некоторые из свойств исследуемых анионообменных мембран

Мембрана	Тип	Ионообменная матрица	Фиксированные группы	Q , мм·г ⁻¹ _{наб}	f_2^{**}	Θ^{***}
ASE	гомогенная	ПС+ДВБ	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1.93	0.06	1.0
МА-41П	гетерогенная			0.92	0.26	0.25

* Обменная емкость набухшей мембраны; погрешность определения ± 0.05 мм·г⁻¹_{наб}

** Объемная доля межгелевого пространства в растворах NaCl; погрешность определения ± 0.02 .

*** Доля проводящей поверхности; погрешность определения ± 0.02 .

ПС+ДВБ – полистирол, сшитый дивинилбензолом

против, мембрана МА-41П характеризуется достаточно высоким значением f_2 , вследствие наличия в ней макропор между нитями армирующего материала и ионообменным композитом, а также между инертным наполнителем и гранулами смолы. Кроме того, смола АВ-17-2, которая входит в состав МА-41П, содержит всего 2 % ДВБ.

Гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 (ООО Щекиноазот, Россия) являются вспомогательными. Они содержат сульфонатные фиксированные группы (МК-40) и четвертичные амины (МА-41). Характеристики этих мембран детально описаны в статьях [33, 34]. Перед экспериментами все мембраны прошли солевую подготовку [35], затем они были разделены на 2 образца, каждый из которых был уравновешен с 20 ± 1 мМ раствором $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$, имеющим рН 2.5 или 9.0.

2.3. Методы

Поверхность набухших мембран была визуализирована с использованием оптического микроскопа SOPTOP CX40M (Yuyao, Zhejiang, P.R., Китай). Мембрана МА-41П была предварительно вымочена 12 часов в растворе, содержащем антоцианы, для увеличения контрастности выходов анионообменной смолы на поверхность инертного наполнителя, полиэтилена.

Краевые углы смачивания поверхности набухших мембран были измерены методом лежащей капли по методике, детально описанной в [36].

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран изучали в проточной четырехкамерной электродиализной ячейке, которая неоднократно описана во многих статьях, например, в [37]. Принципиальная схема этой ячейки показана на рис. 3. Через все камеры ЭД ячейки прокачивается один из растворов, представленных в табл. 1. Средняя линейная скорость раствора в камерах (V) равна 0.40 ± 0.01 см·с⁻¹. Межмембранные расстояния (h), длина пути обессоливания раствора (L) и поляризуемая площадь мембран (S) равны 6.6 ± 0.1 мм, 20 ± 1 мм и 400 ± 2 мм² соответственно. Капилляры Лuggина подведены к геометрическим центрам поверхностей исследуемой анионообменной мембраны (*АОМ). Расстояние между их кончиками и поверхностью составляет около 0.8 мм. Капилляры соединены с микроемкостями, в которых находятся измерительные Ag/AgCl электроды EVL-1M3.1 (Gomel, Беларусь). Они соединены с электрохимической станцией Autolab PGSTAT-100 Metrohm Autolab B.V. (Kanaalweg, Нидерланды). Эта же станция задей-

ствована для поляризации мембранного пакета ЭД ячейки через поляризующие платиновые электроды. Скорость развертки плотности тока составляет $2.3 \cdot 10^{-3}$ мА см⁻² с⁻¹. Параллельно с получением вольт-амперных характеристик через равные промежутки времени идет измерение рН на входе и выходе камеры обессоливания. Для измерений применены комбинированные электроды, которые погружены в проточные микроемкости и соединены с рН метрами Expert-001 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Все измерения выполнены до и после осуществления электродиализного обессоливания 20 ± 2 мМ растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с рН 2.5 или 9.0. Во время электродиализа мембраны функционировали при плотностях тока от 0 до 2.0 мА·см⁻² в течение 10 часов.

Приведенные вольтамперные характеристики (ВАХ) построены в координатах $i - \Delta\phi'$ [38]. Значение приведенного скачка потенциала, $\Delta\phi'$, определяли из измеренных значений скачков потенциала, $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - IR_{\text{ef}} \quad (5)$$

Здесь I – это задаваемая сила тока, R_{ef} – эффективное омическое сопротивление мембраны и

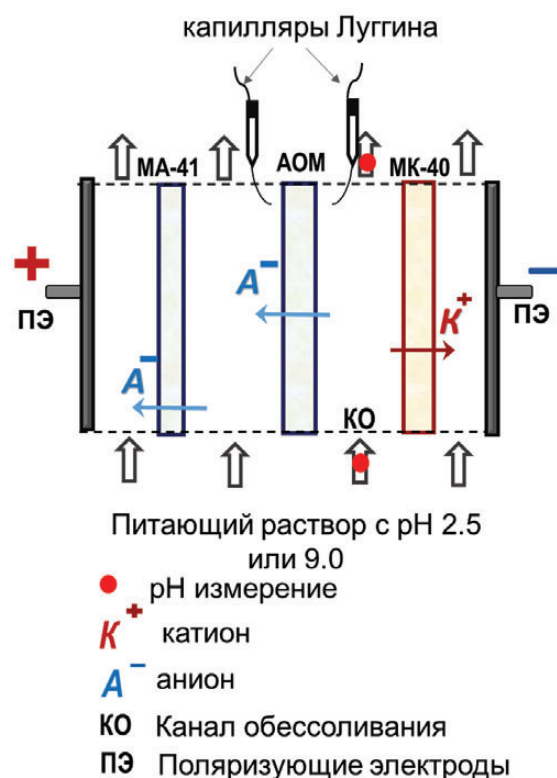


Рис. 3. Принципиальная схема лабораторной электродиализной ячейки

раствора, находящегося между капиллярами Луггина. Его находили из вольтамперной характеристики, как df/dI при $I \rightarrow 0$.

Теоретический предельный ток $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ оценивали по уравнению Левека, полученному в рамках конвективно-диффузионной модели [39]:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{z_1 F D c_1}{h(t_A - T_A)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \right] \quad (6)$$

Здесь D – это коэффициент диффузии электролита; z_1 и c_1 – это зарядовое число и концентрация противоиона (HT^- для раствора с pH 2.5 и T^{2-} для раствора с pH 9.0); t_A – число переноса

коиона (катион Na^+) при бесконечном разбавлении. Число переноса коиона в АОМ, T_A , считается равным нулю из-за низких концентраций электролита в камерах обессоливания и концентрирования. Для 20 ± 1 mM растворов $\text{Na}_x \text{H}_{(2-x)} \text{T}$ с pH 2.5 и 9.0 рассчитанные значения $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ равны 0.56 и 4.10 mA cm^{-2} соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптические изображения и краевые углы смачивания поверхностей мембран

На рис. 4 показаны оптические изображения поверхностей набухших исследованных мембран до и после ЭД. В табл. 3 представлены краевые

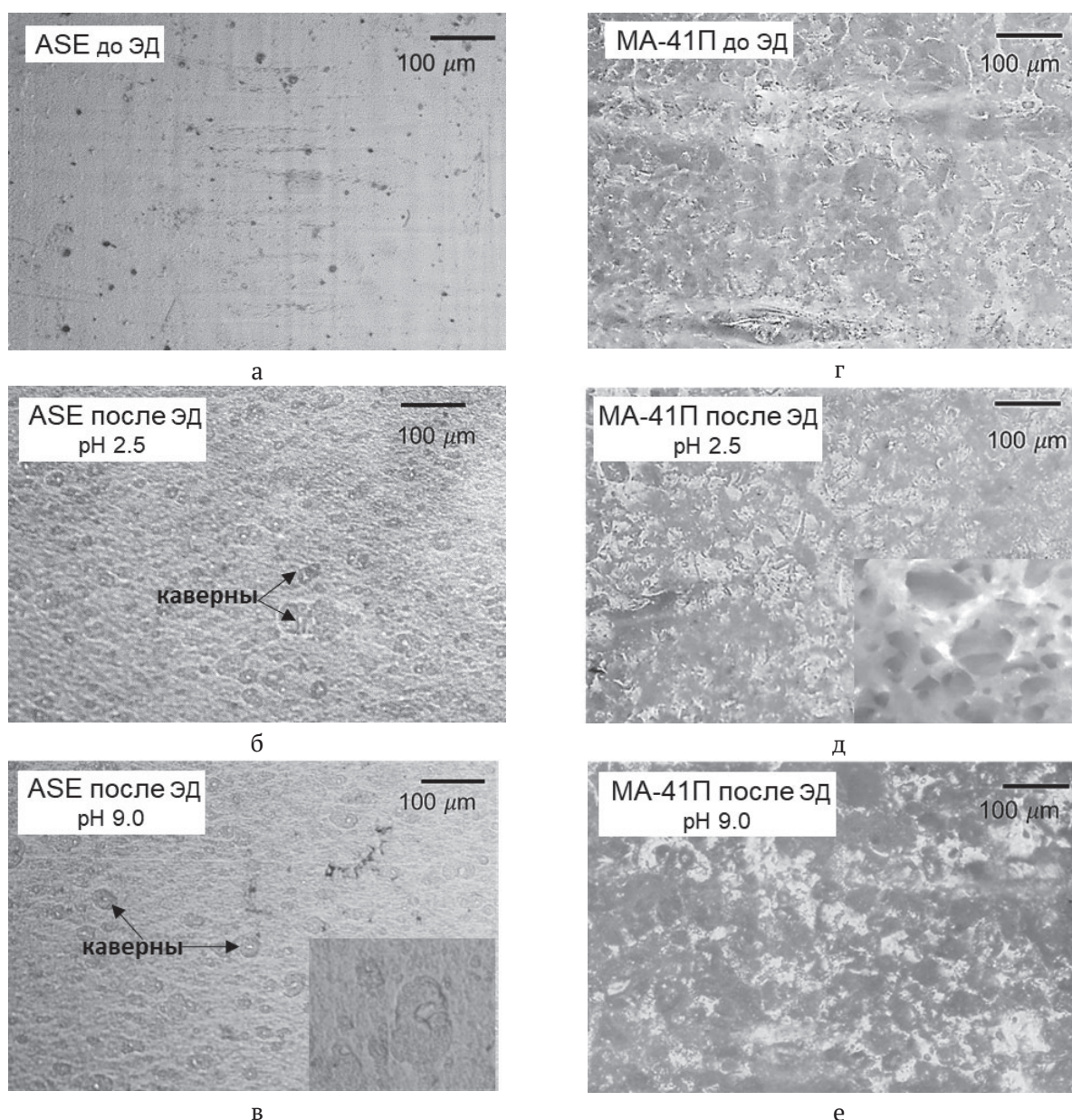


Рис. 4. Оптические изображения поверхностей мембран ASE (а, б, в) и MA-41П (г, д, е) до и после ЭД

Таблица 3. Краевые углы смачивания поверхностей мембран до и после их использования для ЭД извлечения тартратов

Мембрана	Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5		Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0	
	До ЭД	После ЭД	До ЭД	После ЭД
ASE	$33 \pm 2^\circ$	$31 \pm 3^\circ$	$35 \pm 2^\circ$	$45 \pm 3^\circ$
МА-41П	$60 \pm 4^\circ$	$69 \pm 2^\circ$	$61 \pm 4^\circ$	$68 \pm 2^\circ$

вые углы смачивания поверхностей исследуемых мембран до и после их использования в ЭД. Во время осуществления ЭД эти поверхности были обращены в камеру обессоливания.

Поверхность «свежей» (не использованной в ЭД) мембраны ASE является практически однородной (рис. 4а). Небольшие выпуклости ионообменного материала наблюдаются над волокнами армирующей ткани. Другие неровности составляют не более нескольких микрометров. По-видимому, эти геометрические неоднородности вызваны особенностями изготовления мембран пастовым методом. Геометрия поверхности ASE после ЭД претерпевает существенные изменения. На оптических изображениях (рис. 4б, в) отчетливо визуализируются каверны. Они равномерно распределены по поверхности мембран и достигают нескольких десятков мкм в диаметре. Причем в случае контакта мембран с кислым раствором (pH 2.5) количество таких каверн увеличивается в сравнении с щелочным раствором (pH 9.0). Внешний вид этих каверн не отличается от наблюдавшихся на поверхности мембран AMX и AMX-sb [40], которые выпускались Astom перед переходом на производство ASE. Этот факт, а также результаты ИК-спектроскопии [30] позволяют предположить, что предшествующие (AMX) и новые (ASE) мембраны содержат одни и те же ионообменные материалы. Именно они подвергаются электрохимической деструкции при эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах. Другими словами, смена инертного наполнителя и армирующего материала похоже не привела к заметному снижению электрохимической деградации поверхности ASE по сравнению с AMX при ЭД переработке тартрат-содержащих растворов.

Поверхность «свежих» гетерогенных мембран МА-41П состоит из инертного связующего (полиэтилен низкого давления) и выходов гранул анионообменной смолы (рис. 4г) и является более шероховатой в сравнении с поверхностью «свежей» мембраны ASE. Кое-где наблюдаются выходы нитей армирующей ткани на поверхность МА-41П. Использование мембраны в ЭД переработке тартрат-содержащих растворов

не приводит к появлению каких-либо каверн, по крайней мере, при увеличениях, доступных для оптической микроскопии (рис. 4д, е). Вместе с тем линейные размеры выходов гранул смолы на поверхность растут. Особенно заметный рост этих линейных размеров и увеличение доли проводящей поверхности на 27 % в сравнении со «свежей» мембраной наблюдается после ЭД в растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0. По-видимому, причина изменения линейных размеров гранул смолы (и мембран МА-41П) аналогична той, которая была выявлена нами при изучении мембран МА-41, которые длительное время находились в тартрат-содержащих растворах [41]. Это растяжение ионообменной матрицы при внедрении в ее поры сильно гидратированных [25] анионов. При замене раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 на раствор с pH 9.0 электрический заряд анионов винной кислоты увеличивается. Это увеличение должно способствовать усилению их гидратации и, соответственно, росту линейных размеров гранул смолы.

Заметим, что ЭД эксплуатация ASE в растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 не приводит к каким-либо заметным изменениям краевого угла смачивания, θ , их поверхности в сравнении со «свежей» мембраной (табл. 3). В случае раствора с pH 9.0 рост краевого угла смачивания поверхности ASE после ЭД существенно превышает ошибку измерений. Поверхности мембраны МА-41П становятся более гидрофобными после ЭД как кислого, так и щелочного раствора. Наблюдаемые изменения гидрофильно/гидрофобного баланса, вероятнее всего, вызваны потерей электрического заряда частью фиксированных групп, находящихся на поверхностях исследуемых мембран. Можно предположить, что в процессе эксплуатации в интенсивных токовых режимах часть четвертичных аминов превращается в слабоосновные аминогруппы. Это явление описано во многих исследованиях, например, в статье [42]. В щелочных растворах эти группы депротонируются и теряют электрический заряд [43]. В кислых растворах они образуют «связанные частицы» с анионами НТ⁻, которые имеют нулевой электрический заряд [30]. В случае мембраны ASE после

ЭД в кислом тартрат-содержащем растворе на гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности, по-видимому действуют два разнонаправленных фактора. С одной стороны, снижение электрического заряда поверхности должно способствовать росту измеряемого угла смачивания. С другой стороны, увеличение параметров шероховатости этой поверхности должно приводить к уменьшению этого угла [43], если значение θ самого материала не превышает 90° .

3.2. Вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П обессоливаемых растворов

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0

Рис. 5 демонстрирует вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П, полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0, а также разницу pH на входе и выходе канала обессоливания лабораторного электродиализатора, измеренную параллельно с получением ВАХ мембран. Эти данные получены с использованием

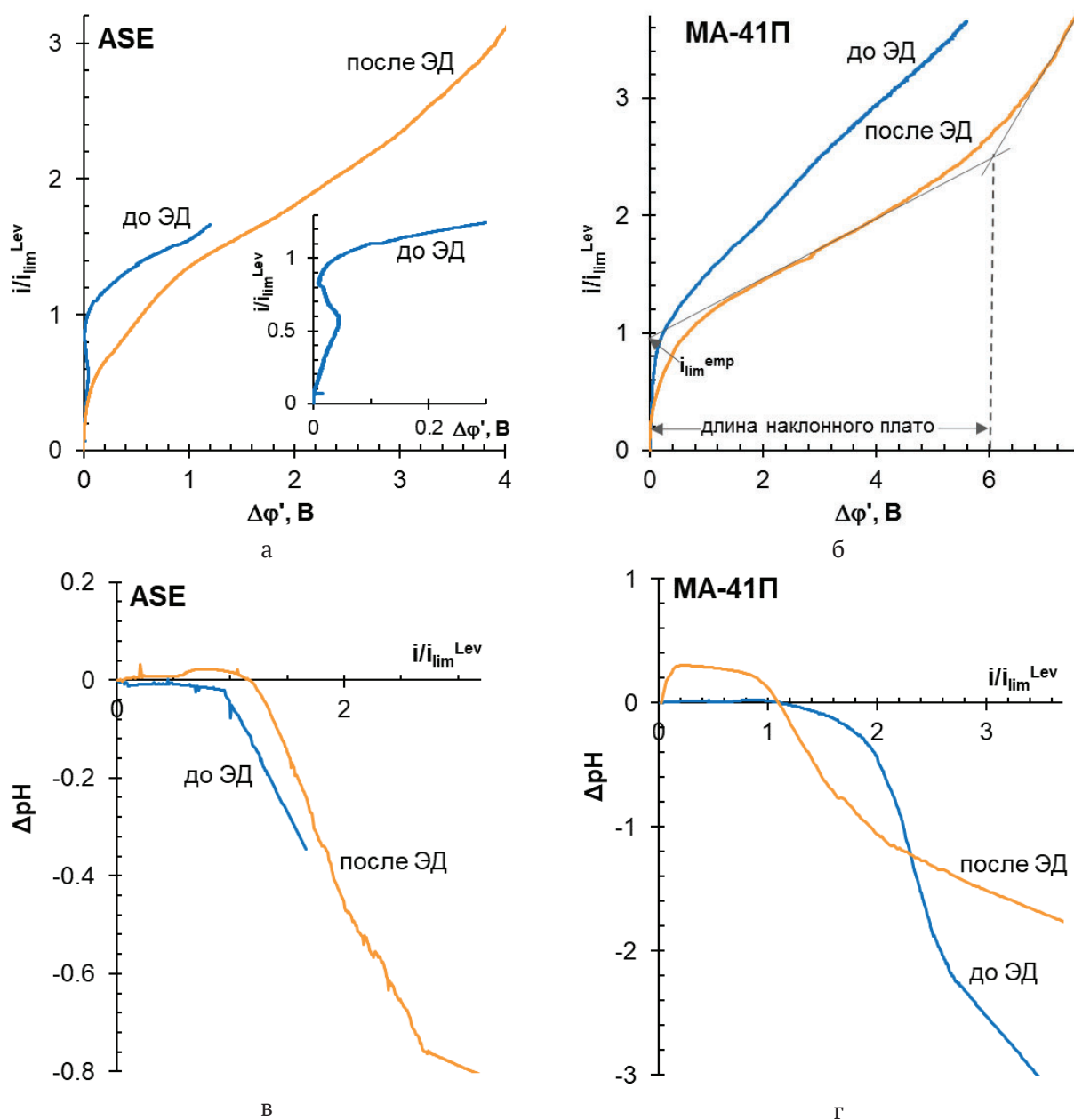


Рис. 5. Вольтамперные характеристики мембран ASE (а) и МА-41П (б), полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0, а также разницу pH на входе и выходе канала обессоливания лабораторного электродиализатора, измеренная параллельно с получением ВАХ мембран ASE (в) и МА-41П (г). Пояснения – в тексте

«свежих» мембран (обозначены «до ЭД»), а также мембран, использованных при электродиализной переработке тех же растворов (обозначены «после ЭД»). В табл. 4 суммированы результаты графической обработки ВАХ. Процедура определения эмпирического предельного тока, $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, и «длины» наклонного плато ВАХ показана на рис. 5б.

Заметим, что при pH 9.0 раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ содержит лишь следовые количества анионов HT^- и практически 100 % анионов T^{2-} (рис. 2, табл. 1). Благодаря доннановскому исключению протонов, образовавшихся в результате автопротолиза воды, внутренний раствор АОМ имеет еще более высокий pH, чем внешний раствор. В этих условиях и в обедненном растворе, и в мембране анионы T^{2-} не претерпевают каких-либо изменений. Поэтому механизмы их переноса (рис. 6а), а также развития концентрационной поляризации не отличаются от известных для сильных электролитов.

Увеличение задаваемой плотности тока вызывает постепенное снижение концентрации

электролита (Na_2T) в обедненном растворе у поверхности мембраны. Это снижение вызвано диффузионными ограничениями доставки электролита из глубины раствора к границе с АОМ. Предельное состояние достигается, когда концентрация Na_2T в растворе у межфазной границы становится бесконечно малой в сравнении с глубиной раствора в камере обессоливания. Такому состоянию соответствует значение $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, найденное в рамках конвективно-диффузионной модели по уравнению (4). В случае «свежей» мембраны ASE значение $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ превышает $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ на 18 % (рис. 5а, табл. 4), а на начальном участке ВАХ наблюдается характерное снижение проводимости (вкладка на рис. 5а). Эти данные указывают на наличие у поверхности ASE электроконвекции Духина–Мищук, которая развивается в беспороговом режиме [44, 45]. Небольшие электроконвективные (ЭК) вихри доставляют к поверхности более концентрированный раствор, отодвигая наступление предельного состояния ($i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$) в область более высоких плотно-

Таблица 4. Значения эмпирических предельных токов и длин участка «наклонного плато», найденных графической обработкой ВАХ

Значение pH раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$	Параметр	ASE		МА-41П	
		До ЭД	После ЭД	До ЭД	После ЭД
9.0	$i_{\text{lim}}^{\text{emp}}/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$	1.18	0.98	1.08	0.95
	«длина» плато, В	1.09	3.30	2.09	6.01
2.5	$i_{\text{lim}}^{\text{emp}}/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$	3.55	4.13	4.95	3.56
	«длина» плато, В	0.56	1.24	2.14	2.63

* Погрешность определения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ составляет $\pm 3\%$

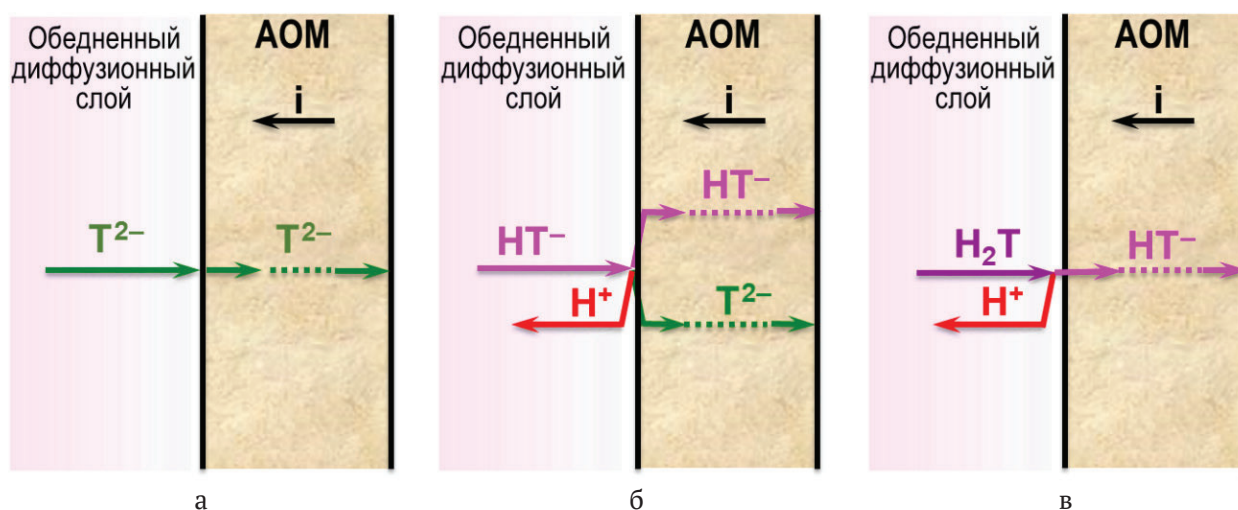


Рис. 6. Схематичное представление механизмов переноса анионов T^{2-} (а), HT^- (б) и H_2T (в) в анионообменной мембране и прилегающем к ней обедненном растворе в наложенном электрическом поле

стей тока. При более высоких плотностях задаваемого тока дефицит носителей электрического заряда в примембранном обедненном растворе вызывает существенный рост скачка потенциала (участок наклонного плато ВАХ). Известно, что наклон плато ВАХ может быть обусловлен развитием каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны (КДВ) и электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана [46, 47]. Оба они развиваются в пороговом режиме. По оценкам, сделанным в [38] для питающих растворов с концентрацией электролита 20 мМ, критический на начало КДВ скачок приведенного скачка потенциала равен около 0.3 В.

Действительно, после достижения этого значения наблюдается подкисление обессоливаемого раствора (рис. 5в), которое нарастает с увеличением задаваемого тока. Несмотря на постоянное поступление в примембранный раствор протонов, которые являются продуктами КДВ, после достижения порогового значения $\Delta\phi'$, равного «длине» наклонного плато, прирост скачка потенциала с увеличением задаваемой плотности тока существенно сокращается. Этому сверхпредельному участку ВАХ соответствует формирование крупных кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна–Зальцмана [47, 48].

В случае мембраны МА-41П (рис. 5б) имеет место аналогичный сценарий развития концентрационной поляризации. Его особенности по сравнению с мембраной ASE вызваны как электрической, так и геометрической неоднородностью поверхности МА-41П. В предшествующих исследованиях [31] нами показано, что параметры гетерогенности этой мембраны являются оптимальными для развития обоих типов электроконвекции. Поэтому, имея лишь 25 % проводящей поверхности, МА-41 демонстрирует $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, который равен $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ в пределах ошибки измерений. Как и в случае ASE, каталитическая диссоциация воды начинается при достижении критических значений приведенного скачка потенциала (рис. 5г). Однако интенсивная доставка электролита кластерами ЭК вихрей к поверхности МА-41П отодвигает интенсивное подкисление обессоливаемого раствора в область более высоких значений $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. При прочих равных условиях локальные значения плотностей тока в области выходов анионообменной смолы на поверхность МА-41П оказываются выше, чем в случае ASE. Поэтому обессоленный раствор подкисляется сильнее, а регистрируемые приведенные скачки потенциала имеют более

высокие значения для гетерогенной мембраны в сравнении с гомогенной [31].

После осуществления ЭД переработки раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 9.0 значение эмпирического предельного тока снизилось на 17 %, в то время как «длина» наклонного плато выросла в 3.0 раза для мембраны ASE по сравнению со «свежим» образцом. Для мембраны МА-41П эти параметры составили 12 % и 3.0 раза соответственно (рис. 5а, б, табл. 4). Разница pH на входе и выходе канала обессоливания уменьшилась для обеих исследованных мембран (рис. 5г, д). Причины этих изменений уже обсуждались в разделе 3.1. С одной стороны, специфические взаимодействия тартратов со слабоосновными фиксированными группами на поверхности мембран ослабили влияние этих каталитически активных групп (первичные и вторичные амины) на генерацию ионов H^+ , OH^- . С другой стороны, эти взаимодействия, по-видимому, привели к уменьшению электрического заряда поверхности. Результатом его уменьшения стало ослабление электроконвекции, развивающейся по механизму Духина–Мишук. Наиболее наглядно ослабление этого вида ЭК проявляется на ВАХ мембраны ASE, применявшейся в ЭД. Напомним, что в случае «свежей» мембраны ВАХ содержит участок снижения значения приведенного скачка потенциала по сравнению с достигнутым при $i \approx 0.5i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (рис. 5а). На ВАХ той же мембраны после ЭД наблюдается лишь замедление роста $\Delta\phi'$ при $0.6i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} < i < 1.1i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

По-видимому, изменение заряда поверхности негативно влияет и на плотность пространственного заряда, от величины которой зависит степень развития электроконвекции Рубинштейна–Зальцмана. В результате пороговые скачки потенциала, при которых отдельные ЭК вихри сливаются в крупные кластеры, отодвигаются в область более высоких значений $\Delta\phi'$. Причем для обеих мембран «удлинение» наклонного плато, являющееся индикатором этого явления, имеет место несмотря на то, что гидрофобность поверхностей ASE и МА-41П после ЭД растет. Другими словами, облегчение проскальзывания ЭК вихрей вдоль поверхности мембран оказывает меньшее влияние на степень развитие электроконвекции, чем изменение структуры двойного электрического слоя и области пространственного заряда, которое вызвано специфическими взаимодействиями тартратов с фиксированными группами на поверхности мембран.

Раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5

Вольтамперные характеристики мембран ASE и МА-41П, полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 показаны на рис. 7. Результаты их графической обработки суммированы в табл. 4. Изменения pH обессоливаемых растворов, вызванные явлениями, развивающимися на границе АОМ/обедненный раствор, оказываются незначительными на фоне достаточно высокой концентрации протонов в ядре потока. Их не удается зафиксировать на зависимостях $\Delta\text{pH} - i$. Поэтому эти зависимости исключены из обсуждения.

Напомним, что питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 содержит только 26.5 % тартрат-анионов. Причем, в подавляющем большинстве – это анионы HT^- . Остальные тартраты находятся в молекулах винной кислоты, которые не должны участвовать в переносе электрического заряда. Тот факт, что для «свежих» мембран значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ превышают значения $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ в 3.55 (ASE) и 4.95 (МА-41П) раз позволяет говорить о механизмах массопереноса, которые вызваны участием различных форм винной кислоты в реакциях протонирования-депротонирования. Действительно, влияние этих реакций на перенос анионов HT^- изучено и экспериментальными методами, и с использованием математического моделирования. Эти результаты обобщены в статье [38], а механизм переноса HT^- , который

получил название «диссоциация кислоты» (ДК), схематично представлен на рис. 6б. Анионы HT^- участвуют в реакциях протонирования-депротонирования в соответствии с уравнениями (1) и (2), представленными во Введении. Эти реакции протекают и в растворе, и в АОМ. Вместе с тем, в АОМ имеет место доннановское исключение коионов [48]. Поэтому протоны, являющиеся одним из продуктов реакций (1), (3), исключаются из мембраны, а АОМ обогащается двухзарядными анионами T^{2-} . Удвоение электрического заряда противоионов в мембране и постоянное поступление протонов в примембранный обедненный раствор приводят к увеличению плотности тока без существенного приращения скачка потенциала. Значение $\Delta\phi'$ начинает расти только при насыщении АОМ анионами T^{2-} . В этом случае скорость поступления протонов в обедненный раствор перестает увеличиваться с увеличением задаваемой плотности тока. Поэтому поступающие протоны не могут скомпенсировать рост сопротивления примембранного раствора, который вызван диффузионными ограничениями доставки противоионов (HT^-) из глубины обессоливаемого раствора к поверхности мембраны. Теоретические оценки показывают, что при максимально возможной концентрации однозарядных анионов в питающем растворе, которой соответствует pH 3.6 (рис. 1), можно ожидать увеличения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в 2.2 раза по сравнению с предельным током $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Более высокие значения

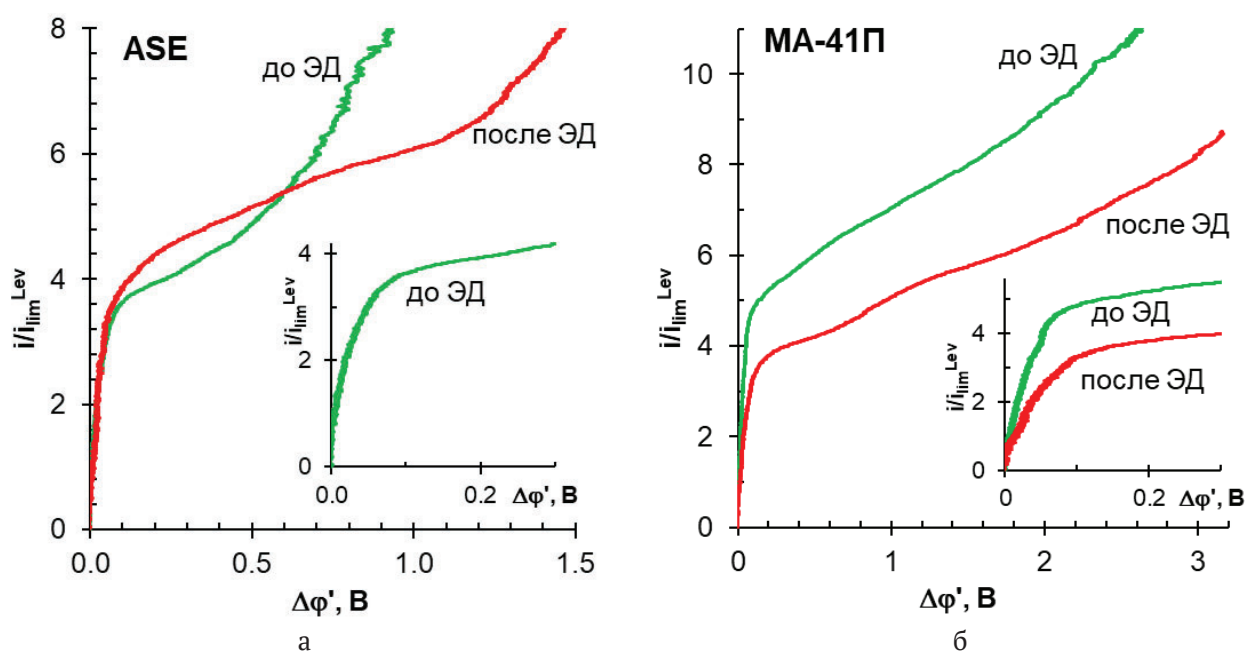


Рис. 7. Вольтамперные характеристики мембран ASE (а) и МА-41П (б), полученные в 20 мМ растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5. Пояснения в тексте

регистрируемых эмпирических предельных токов (рис. 7, табл. 4) свидетельствуют о том, что через анионообменные мембраны переносятся не только анионы, которые изначально содержит питающий раствор. Источником дополнительных анионов HT^- , по-видимому, являются молекулы винной кислоты, находящиеся в примембранном обедненном растворе. По аналогии с результатами математического моделирования [49] и экспериментального исследования [50] переноса слабой уксусной кислоты в мембранных системах можно предложить следующую схему (рис. 6в). Диссоциация H_2T у поверхности АОМ стимулируется постоянным отводом образующихся протонов и анионов HT^- из зоны реакции под действием внешнего электрического поля. В соответствии с результатами математического моделирования [50] можно ожидать, что степень диссоциации H_2T будет тем выше, чем ближе молекулы винной кислоты будут находиться к поверхности АОМ и чем выше будут значения задаваемой плотности тока. Схожую гипотезу высказали Martí-Calatayud и соавторы [51]. Они предприняли ЭД разделение лимонной кислоты и нитрат-анионов и обнаружили усиление переноса цитратов через АОМ по мере снижения в обессоливаемом растворе нитратов. По-видимому, из питающего обедненного раствора в АОМ вначале переносятся анионы HT^- . По мере истощения носителей заряда в примембранном растворе у поверхности АОМ нарастает необратимая диссоциация кислоты. Наблюдаемые нами значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ могут определяться, по крайней мере, двумя факторами: значениями кинетических констант реакций протонирования-депротонирования винной кислоты и скоростью доставки молекул H_2T из глубины раствора к границе АОМ/обедненный раствор. Кинетические константы зависят от значений равновесных констант диссоциации кислоты по первой и второй ступени и от скорости отвода продуктов из зоны реакции. Скорость доставки молекул H_2T к границе АОМ будет зависеть от скорости прокачки раствора в камеру обессоливания (толщины обедненного диффузионного слоя), а также от степени реализации электроконвекции по механизму Духина-Мищук. Характеристики поверхности МА-41П являются более благоприятными для развития этого вида ЭК [31] по сравнению с ASE. Тот факт, что в случае МА-41П, регистрируемые значения $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в случае «свежей» мембраны оказываются выше, чем в случае ASE, позволяет предположить, что в условиях проведения экс-

перимента электроконвективная доставка кислоты к поверхности АОМ имеет решающее значение. К сожалению, в кислых растворах влияние ЭК Духина-Мищук на форму ВАХ маскируется поступлением в обедненный раствор протонов, которые генерируются по механизму ДК (вкладки на рис. 7). Поэтому в дальнейшем эту гипотезу планируется проверить, осуществив математическое моделирование.

Заметим, что «длина» наклонного плато на ВАХ, полученных в растворе с pH 2.5 на «свежих» мембранах ASE и МА-41П, уменьшается почти в 2 раза по сравнению с раствором, имеющим pH 9.0. Интенсивные осцилляции скачка потенциала на сверхпредельном участке ВАХ указывают на формирование кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна-Зальцмана. Причины интенсификации этого вида электроконвекции в кислых растворах пока не вполне понятны.

Длительная эксплуатация мембран при электродиализной переработке раствора $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 по-разному сказывается на ВАХ исследованных мембран. В случае мембраны ASE эмпирический предельный ток увеличивается на 16 %, а «длина» наклонного плато растет в 2.2 раза по сравнению со «свежим» образцом. Поведение мембраны МА-41П после ЭД является иным. Эмпирический предельный ток снижается на 28 %, а «длина» наклонного плато увеличивается только на 20 %.

Увеличению $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ в случае ASE могла способствовать ЭК Духина-Мищук. Ее усиление, скорее всего, вызвано появлением многочисленных каверн на поверхности этой мембраны после ЭД. Аналогичный эффект наблюдался нами в случае длительной эксплуатации мембран АМХ и АМХ-sb [41], которые недавно были сняты с производства и заменены фирмой Astom на ASE [52]. Известно [46], что чрезмерное развитие ЭК по механизму Духина-Мищук может отодвинуть формирование кластеров ЭК вихрей по механизму Рубинштейна-Зальцмана в область более высоких потенциалов. Именно это, по-видимому, произошло в случае мембраны ASE. Заметная гидрофобизация поверхности МА-41П (табл. 4) является индикатором частичной потери электрического заряда ее фиксированными группами. По-видимому, изменение структуры двойного электрического слоя вызвало ослабление ЭК Духина-Мищук и уменьшило количество молекул винной кислоты, доставляемых к проводящей поверхности этой мембраны.

4. Заключение

Вольтамперометрия, совмещенная с оптической визуализацией и измерением краевых углов смачивания поверхности набухших мембран, является весьма информативным методом изучения механизмов массопереноса различных форм винной кислоты.

В том случае, если питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ (Т – это кислотный остаток винной кислоты) преимущественно содержит двухзарядные анионы T^{2-} , механизмы переноса этих ионов через анионообменные мембраны (АОМ) не отличаются от хорошо известных механизмов переноса сильных электролитов. Наличие геометрической неоднородности и высокий электрический заряд поверхности гомогенной мембраны (ASE, Astom, Япония) или оптимальные параметры электрической неоднородности гетерогенной мембраны (МА-41П, ООО Щекиноазот) стимулируют электроконвекцию и сверхпределный массоперенос.

Если питающий раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ содержит 26.5 % анионов и 73.5 % молекул кислоты, механизмы переноса тартратов в мембранных системах становятся более сложными. Независимо от свойств поверхностей АОМ эмпирические предельные токи, $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, которые определяют графической обработкой вольтамперных характеристик, оказываются в несколько раз выше тех, которые могут быть обусловлены переносом тартрат-анионов, находящихся в питающем растворе. Причиной наблюдаемого роста $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ может быть необратимая диссоциация винной кислоты в обедненном растворе у поверхности АОМ. Она обусловлена непрерывным отводом протонов и анионов HT^- из зоны реакции в наложенном электрическом поле.

Длительное участие в электродиализной переработке растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ с pH 2.5 или 9.0 влияет на гидрофильно/гидрофобный баланс и морфологию поверхностей ASE и МА-41П, а также степень развития электроконвекции в прилегающем к ним обедненном растворе. Зависимость регистрируемых в кислых растворах значений $i_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ от условий, влияющих на развитие электроконвекции, позволяет предположить, что необратимая диссоциация винной кислоты лимитируется ее доставкой к поверхности анионообменной мембраны.

Заявленный вклад авторов

Юрченко О. А. – идея, написание текста, итоговые выводы. Солонченко К. В. – подбор и сис-

тематизация материала, проведение исследования научное редактирование текста. Письменная Н. Д. – написание текста, концепция обзора, итоговые выводы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Andrés L. J., Riera F. A., Alvarez R. Recovery and concentration by electrodialysis of tartaric acid from fruit juice industries waste waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997;70(3): 247–252. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4660\(199711\)70:3<247::aid-jctb763>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4660(199711)70:3<247::aid-jctb763>3.0.co;2-8)
2. Ioannidou S. M., Filippi K., Kookos I. K., Koutinas A., Ladakis D. Techno-economic evaluation and life cycle assessment of a biorefinery using winery waste streams for the production of succinic acid and value-added co-products. *Bioresource Technology*. 2022;348: 126295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126295>
3. Ncube A., Fiorentino G., Colella M., Ulgiati S. Upgrading wineries to biorefineries within a Circular Economy perspective: An Italian case study. *Science of the Total Environment*. 2021;775: 145809. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145809>
4. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. Comparative study on tartaric acid production by two-chamber and three-chamber electro-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2021;263: 118403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
5. El Rayess Y., Castro-Muñoz R., Cassano A. Current advances in membrane processing of wines: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*. 2024;147: 104453. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104453>
6. Cabrita M. J., Garcia R., Catarino S. *Recent developments in wine tartaric stabilization*. Recent Advances in Wine Stabilization and Conservation Technologies. New York: Nova Publishers; 2016. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10174/19263>
7. Thoukis G. *Chemistry of wine stabilization: a review*. Washington: Chemistry of Wine Making, American Chemical Society; 1974. Режим доступа: <http://jklis.prv.pl/1.pdf>
8. Audinos R., Roson J. P., Jouret C. Application de l'électrodialyse à l'élimination de certains composants du jus de raisin et du vin essais de laboratoire. *OENO One Vin*. 1979;13: 229–239. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.1979.13.3.1402>
9. Paronetto L., Braido A. *Some tests on tartrate stabilization of musts and wines by electrodialysis*. Vignevin. 1977;4: 9–15. Режим доступа: <https://agris.fao.org/search/en/providers/123819/records/64735a0753aa8c896307d146>
10. Wucherpfennig K. Stabilization of grape juice and wine against tartar by means of electrodialysis. In: *Proceedings of the International Symposium on Separation Processes "Membr. Ion-Exch. Freeze-Cone. Food Ind."*. A.P.R.I.A., Paris; 1975. 5–9.

11. Escudier J. L. Stabilisation tartrique des vins par membranes: resultats et developpements technologiques. In: *Proceedings of 11 eme Colloque Viticole et Oenologique Montpellier, France*; 1997.
12. Moutounet M., Escudier J.-L., Saint-Pierre B. In: *Les Acquisitions Récents dans les Traitements Physiques du Vin* (ed. B. Donèche). Paris: Tec. et Doc., Lavoisier. 1994. Режим доступа: https://www.researchgate.net/profile/Jean-Louis-Escudier-2/publication/304496184_Determination_du_degre_d'instabilite_tartrique_DIT_principes_et_applications/links/6570e65ad21eb37cd4fa251d/Determination-du-degre-d'instabilite-tartrique-DIT-principes-et-applications?_cfchl_tk=5z9Ff3qrXe_gnwCwDxEsImpb5Zas.oj1GrbxdZc92I8-1733311140-1.0.1.1-XOzdBDi8lnhM_m0ht2lVWq1SshEy93VpyvVInJYRXZ2c
13. Wollan D. Membrane and other techniques for the management of wine composition. *Managing Wine Quality*. 2021; 183–212. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102065-4.00032-8>
14. Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., De Pinho M. N. Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering*. 2003;59(2-3): 229–235. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(02\)00462-4](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00462-4)
15. El Rayess Y., Achcouthy S., Ghanem C., Rizk Z., Nehme N. Clarification and stabilization of wines using membrane processes. In: *Recent advances in wine stabilization and conservation technologies*. NY, USA, Hauppauge: Nova Science Publishers; 2016: 111–135.
16. Vecino X., Reig M., Gibert O., Valderrama C., Cortina J. L. Integration of monopolar and bipolar electrodialysis processes for tartaric acid recovery from residues of the winery industry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020;8(35): 13387–13399. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04166>
17. Soares P. A. M. H., Gerales V., Fernandes C., Dos Santos P. C., De Pinho M. N. Wine tartaric stabilization by electrodialysis: prediction of required deionization degree. *American Journal of Enology and Viticulture*. 2020;60(2): 183–188. <https://doi.org/10.5344/ajev.2009.60.2.183>
18. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. *Handbook of enology: the chemistry of wine, stabilization and treatments*. 2nd ed. Volume 2: Dunod, Paris. 2006.
19. Gómez Benítez J., Palacios Macías V. M., Szekely Gorostiaga P., Veas López R., Pérez Rodríguez L. Comparison of electrodialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of sherry wines. *Journal of Food Engineering*. 2003;58(4): 373–378. [https://doi.org/10.1016/s0260-8774\(02\)00421-1](https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00421-1)
20. Fidaleo M., Ventriglia G. Application of design of experiments to the analysis of fruit juice deacidification using electrodialysis with monopolar membranes. *Foods*. 2022;11(12): 1770. <https://doi.org/10.3390/foods11121770>
21. Liu G., Wu D., Chen G., Halim R., Liu J., Deng H. Comparative study on tartaric acid production by two-chamber and three-chamber electro-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2021;263: 118403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118403>
22. Zhang Y., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis. *AIChE Journal*. 2011;57(8): 2070–2078. <https://doi.org/10.1002/aic.12433>
23. Chandra A., Chattopadhyay S. Chain length and acidity of carboxylic acids influencing adsorption/desorption mechanism and kinetics over anion exchange membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;589: 124395. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124395>
24. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. The effects of sulphate and tartrate ions on the molecular organization of water: towards understanding the Hofmeister series (VI). *Journal of Solution Chemistry*. 2012;41: 1388–1400. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9880-x>
25. Chandra A., Bhuvanesh E., Chattopadhyay S. A critical analysis on ion transport of organic acid mixture through an anion-exchange membrane during electrodialysis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;178: 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.035>
26. Laucirica G., Pérez-Mitta G., Toimil-Molares M. E., Trautmann C., Marmisollé W. A., Azzaroni O. Amine-phosphate specific interactions within nanochannels: binding behavior and nanoconfinement effects. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(47): 28997–29007. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07977>
27. Lide D. R. *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85). CRC Press; 2004.
28. Sugimoto Y., Ujike R., Higa M., Kakihana Y., Higa M. Power generation performance of reverse electrodialysis (RED) using various ion exchange membranes and power output prediction for a large RED stack. *Membranes*. 2022;12: 1141. <https://doi.org/10.3390/membranes12111141>
29. Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., ... Nikonenko V. How chemical nature of fixed groups of anion-exchange membranes affects the performance of electrodialysis of phosphate-containing solutions? *Polymers*. 2023;15(10): 2288. <https://doi.org/10.3390/polym15102288>
30. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? *Journal of Membrane Science*. 2018;566: 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
31. Монополярные мембраны. Режим доступа: <http://azotom.ru/monopolyarnye-membrany/>
32. Chen G. Q., Wei K., Hassanvand A., Freeman B. D., Kentish S. E. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes. *Water Research*. 2020;175: 115681. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115681>
33. Kozaderova O. A., Kim K. B., Gadzhiev C. S., Niftaliev S. I. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2020;604: 118081. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118081>
34. Васильева В. И., Мещерякова Е. Е., Фалина И. В., Кононенко Н. А., Бровкина М. А., Акберова Э. М. Влияние состава гетерогенных ионообменных мембран на их структуру и электротранспортные свойства. *Мембраны и мембранные технологии*. 2023;13(3): 163–171. <https://doi.org/10.31857/S2218117223030082>

35. Berezina N. P., Timofeev S. V., Kononenko N. A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties. *Journal of Membrane Science*. 2002;209(2): 509–518. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00368-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00368-X)
36. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., ... Pismenskaya N. Sessile drop method: critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface. *Membranes*. 2022;12: 765. <https://doi.org/10.3390/membranes12080765>
37. Rybalkina O. A., Sharafan M. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Two mechanisms of H⁺/OH[–] ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions. *Journal of Membrane Science*. 2022;651: 120449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>
38. Maletzki F., Rösler H. W., Staude E. Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *Journal of Membrane Science*. 1992;71(1-2): 105–116. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85010-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85010-G)
39. Lévêque M. A. *The laws of heat transmission by convection*. Les Annales des Mines: Memoires. 1928;12(13). 201–299.
40. Рыбалкина О. А., Цыгурина К. А., Сарапулова В. В., Мареев С. А., Никоненко В. В., Письменская Н. Д. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов. *Мембраны и мембранные технологии*. 2019;9(2): 131–145. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020093>
41. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions. *Membranes*. 2019;9(12): 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
42. Заболоцкий В. И., Чермит Р. Х., Шарафан М. В. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах. *Электрохимия*. 2014;50(1): 45. <https://doi.org/10.7868/S0424857014010113>
43. Quéré D. Rough ideas on wetting. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2002;313(1-2): 32–46. [https://doi.org/10.1016/s0378-4371\(02\)01033-6](https://doi.org/10.1016/s0378-4371(02)01033-6)
44. Dukhin S. S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1991;35: 173–196. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80022-C](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80022-C)
45. Mishchuk N. A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;160(1-2): 16–39. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.001>
46. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Physical Review E*. 2000;62(2): 2238. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.22381>
47. Zaltzman B., Rubinstein I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability. *Journal of Fluid Mechanics*. 2007;579: 173–226. <https://doi.org/10.1017/S0022112007004880>
48. Helfferich F. G. *Ion exchange*. Courier Corporation; 1995.
49. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Шельдешов Н. В. Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое. *Электрохимия*. 2017;53(9): 1083–1097. <https://doi.org/10.7868/S0424857017090079>
50. Sharafan M. V., Gorobchenko A. D., Nikonenko V. V. Effect of acetic acid dissociation reaction on the limiting current density in a system with a rotating membrane disk. *Membranes and Membrane Technologies*, 2024;6(4): 290–297. In press.
51. Martí-Calatayud M. C., Ruiz-García M., Pérez-Herranz V. On the selective transport of mixtures of organic and inorganic anions through anion-exchange membranes: A case study about the separation of nitrates and citric acid by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2025;354: 128951. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128951>
52. Anion exchange membranes. Режим доступа: <https://www.astom-corp.jp/en/product/10.html>

Информация об авторах

Юрченко Олеся Алексеевна, к. х. н., м. н. с., кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5623-8657>
olesia93rus@mail.ru

Солонченко Ксения Владимировна, аспирант, инженер, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-8152-7879>
sol.ksenia17@yandex.ru

Письменская Наталья Дмитриевна, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5736-0136>
n_pismen@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 541.64

Научная специальность ВАК – 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

Влияние фуллерена C_{60} на термоустойчивость поливинилхлорида

Т. Т. Садыков✉, А. Г. Мустафин, Е. И. Кулиш, Р. М. Ахметханов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»,
ул. Заки Валиди, 32, Уфа 450076, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее востребованных промышленных полимеров, однако его практическое применение ограничивается низкой термической и термоокислительной стабильностью. Деструкция ПВХ сопровождается элиминированием HCl и образованием единичных и сопряжённых двойных связей, что приводит к старению материала и ухудшению эксплуатационных свойств. Несмотря на наличие большого количества фундаментальных исследований, посвящённых деструкции и стабилизации ПВХ, вопрос о механизме его разложения остаётся дискуссионным: обсуждаются радикальный, ионный и комбинированный варианты. В связи с этим поиск новых эффективных стабилизаторов по-прежнему во многом осуществляется эмпирически. Целью настоящей работы являлось выявление особенностей термического и термоокислительного распада жёсткого и пластифицированного ПВХ в присутствии фуллерена C_{60} .

Экспериментальная часть: Объектом исследования служил промышленный ПВХ марки С-7059М, фуллерен C_{60} , фенольные антиоксиданты (дифенилпропан, ионол) и сложноэфирные пластификаторы (диоктилфталат, диоктилсебацат). Термическое и термоокислительное дегидрохлорирование проводили при 175 °С в реакторе барботажного типа в токе азота или кислорода. Стабилизирующее действие оценивали по скорости выделения HCl, времени термостабильности по ГОСТ 14041-91 и показателю текучести расплава. Показано, что фуллерен C_{60} существенно ингибирует процесс дегидрохлорирования ПВХ, снижая скорость выделения HCl более чем в два раза. Наибольший эффект наблюдается при содержании 0.1 ммоль/моль ПВХ. При сочетании с пластификаторами фуллерен проявляет высокую антиокислительную активность, сопоставимую или превышающую эффективность промышленных фенольных антиоксидантов. Выявлен эффект «эхо-стабилизации», обусловленный ингибированием окисления сложноэфирных пластификаторов.

Выводы: Таким образом, фуллерен C_{60} является перспективным стабилизатором ПВХ, эффективно замедляющим его термическую и термоокислительную деструкцию. Установленные закономерности подтверждают ведущую роль радикального механизма в процессах дегидрохлорирования и открывают возможности практического применения фуллерена для повышения долговечности ПВХ-материалов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, фуллерен C_{60} , дегидрохлорирование полимера, сложноэфирные пластификаторы, фенольные антиоксиданты

Для цитирования: Садыков Т. Т., Мустафин А. Г., Кулиш Е. И., Ахметханов Р. М. Влияние фуллерена C_{60} на термоустойчивость поливинилхлорида. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 478–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

For citation: Sadykov T. T., Mustafin A. G., Kulish E. I., Akhmetkhanov R. M. The influence of fullerene C_{60} on the thermal stability of polyvinyl chloride. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 478–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

✉ Садыков Тимур Тагирович, e-mail: gttima@mail.ru

© Садыков Т. Т., Мустафин А. Г., Кулиш Е. И., Ахметханов Р. М., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Хорошо известно, что поливинилхлорид (ПВХ), обладающий относительно низкой термической и термоокислительной стабильностью, проявляет склонность к химическим превращениям, главным образом к элиминированию HCl и образованию в макромолекулах единичных и сопряженных $C=C$ связей. Недостаточная стабильность ПВХ приводит к его старению, сопровождающемуся изменением всего комплекса свойств материалов из данного полимера. Именно поэтому ПВХ требует эффективной стабилизации – комплекса мероприятий, направленных на ослабление или предотвращения старения полимера. К сожалению, процесс стабилизации ПВХ сопряжен с определенными трудностями. Связано это с тем, что исследованию собственно механизма процесса деструкции ПВХ уделяется недостаточно внимания. Во многих монографиях и обзорах, посвященных процессу стабилизации и переработки поливинилхлорида, механизм деструкции вообще не затрагивается [1–8].

Несмотря на то, что выпущен ряд, уже давно ставших классическими, монографий [9–13], вопрос о механизме деструкции полимера до сих пор является предметом активной дискуссии между сторонниками радикального, ионного и комбинированного механизмов. Поэтому расширение номенклатуры стабилизирующих добавок для ПВХ, а также разработка композиций на их основе, до настоящего времени осуществляются во многом интуитивно, эмпирическим путем.

Соответственно, для лучшего понимания механизма процесса деструкции ПВХ большой интерес представляет исследование в качестве стабилизатора фуллерена C_{60} , относящегося к ингибиторам цепных радикальных реакций. В работах [14–17], показано что C_{60} ингибирует, в т. ч. в условиях высоких температур, термический и термоокислительный распад некоторых гомо- и сополимеров метилметакрилата, повинилпирилоидона, полиэтиленгликоля.

Информации о влиянии фуллеренов на разложение ПВХ не выявлено. В связи с вышеизложенным представляется актуальным изучение закономерностей термической и термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ при его сочетании с фуллереном.

2. Экспериментальная часть

Термическое и термоокислительное дегидрохлорирование пластифицированного ПВХ

проводили при температуре 175 °С в реакторе барботажного типа в токе азота или кислорода (3.5 л/ч). Скорость дегидрохлорирования определяли по методике, описанной в работе [18]. Время термостабильности ПВХ (τ) определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении HCl во время деструкции полимера (175 °С) согласно ГОСТ 14041-91. Показатель текучести расплава оценивали на экструзионном пластографе mi 2.2 («Gutter» ФРГ).

Поливинилхлорид ПВХ С-7059М очищали промыванием этанолом в аппарате Сокслета. Фуллерен C_{60} производства ЗАО «Фуллерен Центр», г. Нижний Новгород, 99.0 %, дополнительной очистке не подвергался.

Антиоксиданты дифенилолпропан (ДФП) 99.7 % и 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол) 99.8 % дополнительной очистке не подвергали. Сложноэфирные пластификаторы диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацат (ДОС) очищали фильтрованием через колонку, наполненную оксидом алюминия.

3. Результаты и обсуждение

В ходе проведения исследований было установлено, что в условиях термической и термоокислительной деструкции чистого ПВХ фуллерен заметно (в два раза) замедляет скорость дегидрохлорирования полимера (рис. 1). Предельное снижение скорости дегидрохлорирования полимера достигается при содержании фуллерена 0.1 ммоль/моль ПВХ.

Ингибирующее влияние фуллерена в радикально-цепном процессе чисто термической де-

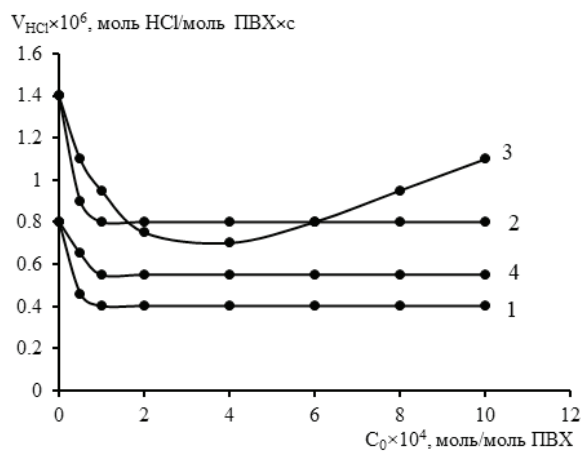
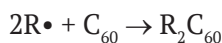
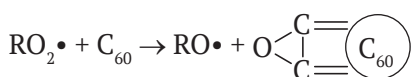
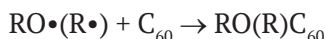


Рис. 1. Зависимость скорости термического (1, 4) и термоокислительного (2, 3) дегидрохлорирования ПВХ от концентрации фуллерена C_{60} (1, 2) и дифенилолпропана (3, 4)

струкции связано с его взаимодействием со свободными радикалами с образованием термически устойчивых диамагнитных соединений [16]:



При термоокислительной деструкции возможно протекание реакций с активными радикалами $R\cdot$ и $RO_2\cdot$, описанное в литературе [14, 16]:



Кроме того, стоит отметить, что при сочетании ПВХ с фуллереном, последний проявляет незначительное акцептирующее действие в отношении выделяющегося при деструкции ПВХ HCl по показателю «время термостабильности», что возможно связано с процессами сорбции хлористого водорода структурами фуллерена (табл. 1).

Еще большую стабилизирующую эффективность проявляет фуллерен C_{60} при введении в ПВХ, пластифицированный сложными эфирами

пластификаторами (рис. 2, 3). При этом фуллерен по антиокислительной активности практически не уступает дифенилолпропану и заметно превосходит ионол.

Очевидно, в этих условиях наблюдается известный эффект «эхо стабилизации», когда фуллерен C_{60} ингибирует процесс термического окисления сложных эфиров, что в свою очередь снижает дестабилизирующее влияние окисляющегося пластификатора на распад ПВХ [19].

Высокая стабилизирующая эффективность фуллерена C_{60} в отношении пластифицированного ПВХ также показана по показателю «время термостабильности». Как видно из данных табл. 2, при введении в композицию фуллерена наблюдается значительное повышение термостабильности в модельных пластифицированных композициях, дополнительно включающие металлосодержащие акцепторы HCl.

Проведенная оценка реологических свойств модельных ПВХ-пластиков при введении фуллерена C_{60} по показателю текучести расплава (ПТР) показала, что введение в композицию фуллерена C_{60} приводит к закономерному уменьшению показателя текучести расплава (табл. 3).

Таблица 1. Значение времени термостабильности ПВХ в присутствии фуллерена C_{60}

Компонент	Состав, мас. ч./100 мас. ч. ПВХ для композиции					
	1	2	3	4	5	6
ПВХ	100	100	100	100	100	100
Фуллерен C_{60}	-	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0
τ , мин (175 °C)	4	6	9	10	13	18

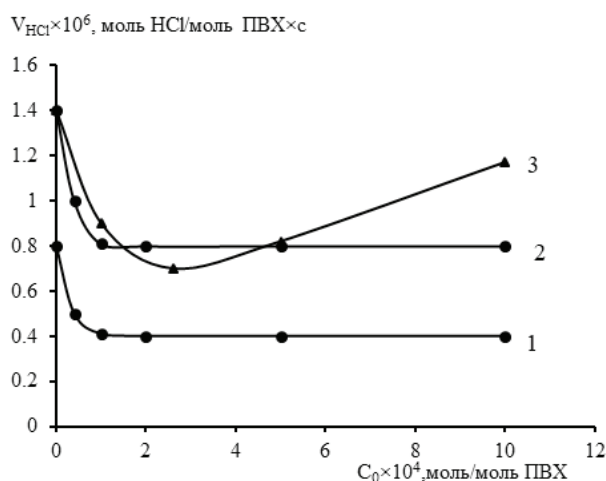


Рис. 2. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДОФ (40 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ), от концентрации фуллерена C_{60} (1) дифенилолпропана (2) и ионола (3)

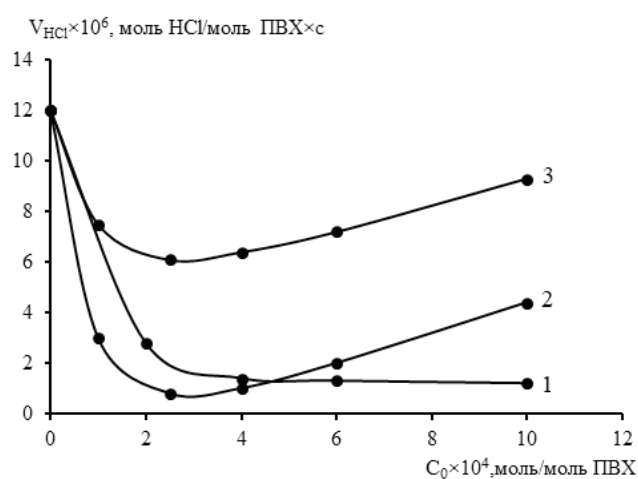


Рис. 3. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного ДЭС (40 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ), от концентрации Фуллерена C_{60} (1) дифенилолпропана (2) и ионола (3)

Таблица 2. Значение времени термостабильности ПВХ – композиций

Компонент	Состав, масс. ч./100 масс. ч. ПВХ							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ПВХ	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОФ	40	40	40	40	40	40	40	40
Стеарат кальция	-	-	2	2	2			
Трехосновной сульфат свинца	-	-	-	-	-	1	1	1
Фуллерен C_{60}	0.5	1	-	0.5	1	-	0.5	1
τ , мин (175 °C)	7	12	17	36	45	66	98	132

Таблица 3. Значение показателя текучести расплава модельных ПВХ-композиций

Компонент	Состав, масс. ч., для композиции			
	1	2	3	4
ПВХ	100	100	100	100
ДОФ	40	40	40	40
Трехосновной сульфат свинца	2	2	2	2
Фуллерен C_{60}	-	0.05	0.2	1.0
ПТР, г/10 мин ($T = 180\text{ °C}$, $P = 15\text{ кг}$)	19.8	14.9	11.2	5.3

4. Выводы

Таким образом, фуллерен C_{60} в условиях термического и термоокислительного распада чистого ПВХ эффективно ингибирует процесс дегидрохлорирования полимера. Высокая антиокислительная эффективность фуллерена C_{60} , сопоставимая или превосходящая эффективность промышленных фенольных антиоксидантов, приводит к значительному снижению скорости дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного сложными эфирами. Высокая стабилизирующая эффективность фуллерена C_{60} подтверждена в ПВХ-композициях по показателю «время термостабильности». Выявленные закономерности влияния фуллерена C_{60} на процесс термической и термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ можно отнести в пользу радикального механизма деструкции ПВХ.

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. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. *Поливинилхлорид* / Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
2. Ульянов В. М., Рыбкин Э. П., Гуткович А. Д., Пишин Г. А. *Поливинилхлорид*. М.: Химия; 1992. 288 с.
3. Горшков С. В., Банников В. Н. *Новые эффективные термостабилизаторы поливинилхлоридных композиций*. М.: ВНИИЭСМ, 1992. 40 с.
4. Штаркман Б. П. *Пластификация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1975. 248 с.
5. *Старение и стабилизация полимеров* / под ред. А. С. Кузьминского. М.: Химия; 1966. 212 с.
6. Маслова И. П., Золотарева К. А., Глазунова Н. А. *Химические добавки к полимерам: справочник*. М.: Химия; 1973. 272 с.
7. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*. М.: Химия; 1981. 368 с.
8. Кириллова Э. И., Шульгина Э. С. *Старение и стабилизация термопластов*. Л.: Химия; 1988. 240 с.
9. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1972. 420 с.
10. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1979. 272 с.
11. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. *Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида*. М.: Наука; 1982. 272 с.
12. Minsker K. S., Kolesov S. V., Zaikov G. E. *Degradation and Stabilization of Vinylchloride Based Polymers*. Oxford: Pergamon Press; 1988. 508 p.
13. *Получение и свойства поливинилхлорида* / под ред. Зильбермана Е. Н. М.: Химия, 1968. 432 с.

14. Гинзбург Б. М., Шибяев Л. А., Уголков В. Л. Влияние фуллерена C_{60} на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата. *Журнал прикладной химии*. 2001;74(8): 1293–1302.

15. Шибяев Л. А., Антонова Т. А., Виноградова Л. В., Гинзбург Б. М., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю. Влияние фуллерена C_{60} на термодеструкцию фуллеренсодержащих полимеров и механических смесей полимеров с фуллереном C_{60} . *Журнал прикладной химии*. 1998;71(5): 835–842.

16. Троицкий Б. Б., Хохлова Л. В., Конев А. Н., Денисова В. Н., Новикова М. А., Лопатин М. А. Температурные и концентрационные пределы для фуллеренов C_{60} и C_{70} как ингибиторов деструкции полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004;46(9): 1541–1548. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17389414>

17. Караулова Е. Н., Багрий Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных. *Успехи химии*. 1999;68(11): 996–998. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14950763>

18. Габитов И. Т., Захаров В. П., Мустафин А. Г., Ахметханов Р. М. Малотоксичный азотсодержащий стабилизатор для поливинилхлорида. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(4): 594–597. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42806358>

19. Минскер К. С., Абдуллин М. И. Эффект «эхо-стабилизации» при термодеструкции поливинилхлорида. *Доклады Академии наук СССР*. 1982;263(1): 140–143.

Информация об авторах

Садыков Тимур Тагирович, к. х. н., доцент кафедры физической химии и химической экологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2042-1032>

gttima@mail.ru

Мустафин Ахат Газизьянович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии и химической экологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

agmustafin@gmail.com

Кулиш Елена Ивановна, д. х. н., профессор, заведующая кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>

onlyalena@mail.ru

Ахметханов Ринат Маснавич, д. х. н., доцент, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий (Уфа, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>

rimasufa@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.01.2025; одобрена после рецензирования 20.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 537.226

Научная специальность ВАК - 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13021>

ИК-синхротронная нановизуализация биомиметического слоя на основе триметилдигидрохинолина и нанокристаллического гидроксиапатита

П. В. Середин¹✉, Д. Л. Голощапов¹, Я. А. Пешков¹, Н. С. Буйлов¹, А. Ю. Потапов¹,
Х. С. Шихалиев¹, Ю. А. Ипполитов², Raul O. Freitas³, Francisco C. B. Maia³

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

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

³Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM),
Campinas 13083-970, Sao Paulo, Brazil

Аннотация

Цель статьи: В работе представлены результаты исследований биомиметического органоминерального слоя на основе триметилдигидрохинолина, полимеризованного в присутствии нанокристаллического карбонатзамещённого нестехиометрического гидроксиапатита.

Экспериментальная часть: Визуализация особенностей морфологии биомиметического слоя реализована с использованием метода синхротронной инфракрасной спектроскопии ближнего поля.

Выводы: Показано, что сформированный на поверхности зубной эмали биомиметический слой имеет морфологическую структуру однородно распределённой и плотноупакованной композиционной плёнки поли 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-6,7-диол/н-кГАп. При этом сформированное стоматологическое покрытие на основе полидигидроксихинолина и нанокристаллического гидроксиапатита имеет коэффициент твердости по Виккерсу близкий к тому, который характерен для здоровой эмали.

Ключевые слова: триметилдигидрохинолин, биомиметический слой, зубная эмаль, инфракрасная спектроскопия ближнего поля, синхротронное излучение

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-15-00060.

Благодарности: В данном исследовании использовалось оборудование канала IMBUA-nano Бразильской лаборатории синхротронного излучения (SIRIUS) в Бразильском центре исследований в области энергии и материалов (CNPEM) в рамках заявки 20241295.

Для цитирования: Середин П. В., Голощапов Д. Л., Пешков Я. А., Буйлов Н. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С., Ипполитов Ю. А., Raul O. Freitas, Francisco C. B. Maia. ИК-синхротронная нановизуализация биомиметического слоя на основе триметилдигидрохинолина и нанокристаллического гидроксиапатита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13021>

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Peshkov Y. A., Buylov N. S., Potapov A. Yu., Shikhaliev Kh. S., Ippolitov Yu. A., Raul O. Freitas, Francisco C. B. Maia. Infrared synchrotron nanovisualization of a biomimetic layer composed of trimethyldihydroquinoline and nanocrystalline hydroxyapatite. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13021>

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Голощапов Д. Л., Пешков Я. А., Буйлов Н. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С., Ипполитов Ю. А., Freitas R. O., Maia F. C. B., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается экспоненциальный рост внимания к стоматологическим биоматериалам, наносимыми на поверхность зубной ткани в виде тонких пленок, одновременно обладающими антимикробным эффектом. Одним из потенциальных классов молекул, способных проявлять антибактериальные свойства против различных бактерий, является хинолин и его производные [1], которые способны формировать однородные плёнки [2], одновременно проявляя сильную противомикробную активность [3]. При этом в литературе практически нет сообщений о применении хинолинов в стоматологической области. Причиной этого является неудовлетворительная сила сцепления стоматологического материала с поверхностью зубной твердой ткани, низкая стабильность и малое время функционирования.

Решением первой из указанных проблем является включение функциональных групп в состав хинолиновых производных, позволяющих осуществлять химическую адсорбцию полимера на поверхности материала [4, 5]. Как было неоднократно показано, повышение стабилизации и функционирования таких плёнок возможно за счёт использования наночастиц различных материалов [6]. Стратегия формирования на поверхности зубной эмали стоматологических слоев, сочетающих в себе одновременно как реминерализационные функции, так антимикробные свойства, является оптимальным решением задачи [7–9].

Одновременно с этим формирование биомиметических слоёв должно реплицировать на наноуровне биогенный комплекс эмали, для которого в пределах отдельных кристаллов осуществляется сопряжение посредством белковых цепей [10]. Определение механизмов сопряжения органоминеральной системы на наноуровне является сложной задачей, требующей включения целого комплекса методов. Одним из возможных подходов к решению которой является привлечение ближнепольной инфракрасной микроскопии, сопряжённой с атомно силовым микроскопом [11]. Объединение достоинств данных методов позволяет определить особенности молекулярного сопряжения различных соединений с одновременной регистрацией топографического расположения структурных элементов композита. В отношении апатита эмали данный метод позволяет визуализировать и установить особенности биогенного апатита как во время формирования, так и разрушения при патоло-

гиях на субмикронном уровне [12, 13]. Для синтетических наноматериалов на основе гидроксиапатита становится возможным выявить особенности формирования поверхностных фаз и иерархию композита на уровне отдельных нанокристаллов [14].

В данной работе привлечение синхротронной ближнепольной инфракрасной наноспектроскопии, объединенной с атомно силовым микроскопом, использовалось для установления органоминерального взаимодействия и иерархического устройства биомиметического слоя, созданного на основе нанополимера дигидроксихинолина и нанокристаллического гидроксиапатита.

2. Материалы и методы

Для создания биотемплейтов отбирались образцы интактных зубов человека с диагностированным по данным лазерно-индуцированной контрастной визуализации отсутствием кариозных поражений в твердых тканях [15, 16]. Плоскопараллельные сегменты зубной ткани получали путём разделения коронковой части зуба перпендикулярно окклюзионной поверхности в непосредственной близости к жевательному бугру по предложенной нами методике [16, 17].

Нанокристаллический карбонат-замещённый нестехиометрический гидроксиапатит со средними размерами нанокристаллов $25 \times 25 \times 50$ нм (н-кГАп) [18] был синтезирован методом химического осаждения [19, 20].

Триметилдигидрохинолин 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline-6,7-diol (6,7-DiOH-TMDHQ) гидробромид был синтезирован деметилированием 6,7-dimethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline бромистоводородной кислотой.

Для получения органоминеральных биомиметических слоев использовался раствор, содержащий н-кГАп в дистиллированной воде [21]. В подготовленный раствор вносили биотемплейт, после чего незамедлительно добавляли 6,7-DiOH-TMDHQ, подвергая его автоокислительной реакции.

Эксперименты по ИК-s-SNOM были выполнены с использованием оборудования канала IMBUA-папо в Бразильской лаборатории синхротронного излучения (LNLS). Для одночастотного возбуждения использовался набор квантовых каскадных лазеров (QCL) (MirCat, DRS Daylight Solutions Inc.), покрывающих диапазон от 930 до 1730 см^{-1} с минимальным шагом частоты 1 см^{-1} . Для регистрации амплитуды и фазы рассеянного сигнала оптическая установка осна-

щена псевдогетеродином (psHet) и асимметричным интерферометром Майкельсона (neaSNOM, Neaspec GmbH) [22, 23].

Поверхностная морфология и топология минерализованного биомиметического слоя были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan (TESCAN VEGA 3, Чехия). Образцы фиксировались на алюминиевых микроскопических подложках с использованием клейкой углеродной ленты, затем покрывались золотом (Au) в течение 120 секунд с использованием распыляющего устройства Quorum techniques Ltd (Q150t).

Механические свойства природной минерализованной твердой ткани и осажженных органоминеральных слоев изучали методом Викерса (Vicker).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 а, б представлены СЭМ изображения участка сегмента здоровой эмали (биотемплейта), а также образца 6,7-DiOH-PTMDHQ/н-кГАп. Анализ локальной морфологии природной минерализованной ткани (рис. 1а) демонстрирует ориентированный рост эмалевых призм [10, 24, 25], образованных плотными рядами нанокристаллов гидроксиапатита, что видно на врезке к рис. 1а [26]. Для образцов с биомиметическим покрытием 6,7-DiOH-PTMDHQ/н-кГАп наблюдается образование тонких полимерных плёнок, включающих агломераты синтетического гидроксиапатита (рис. 1б). Детальное рассмотрение морфологии биомиметического слоя (рис. 1б, врезка), позволяет сделать заключение о том, что внутри 6,7-DiOH-PTMDHQ слоя равномер-

но распределены сферообразные агломераты с размерами 100–200 нм. Это больше, чем характеристический размер нанокристаллов нано-кГАп [19], использованных в работе для формирования слоя. В то же время агломераты не просто включены в плёнку 6,7-DiOH-PTMDHQ, но и частично покрыты данным нанополимером.

Чтобы выявить особенности осаждения отдельных структурных элементов в составе биомиметического органоминерального слоя на биотемплейте с учетом локальных химических неоднородностей его морфологии (рис. 2) был использован метод инфракрасной синхротронной сканирующей оптической микроскопии ближнего поля IR s-SNOM с нанометровым пространственным разрешением [13, 27, 28]. При этом для возбуждения сигнала использовано излучение мощного квантово-каскадного ИК-лазера, которое обеспечило спектральное химическое картирование не хуже ~30 нм, а для анализа были выбраны однотипные участки образцов в области эмалевой призмы [29].

Для отображения спектрально-химических особенностей на участках образцов одновременно с топологией их поверхности (рис. 2а, б, д, е) были получены и визуализированы ближнепольные изображения оптической фазы и амплитуды s-SNOM, соответствующие ИК-поглощению и отражению с участков поверхности размером $500 \times 500 \text{ нм}^2$ (рис. 2в, г, ж, з). Для построения химического изображения использовалась резонансная энергия фотонов 1043 см^{-1} , соответствующая характеристическим колебаниям, ассоциированным с фосфатной полосой $\nu_3 \text{ PO}_4^{5-}$ апатита эмали и синтезированного нанокристаллического гидроксиапатита н-кГАп (рис. 2в, д, ж, з).

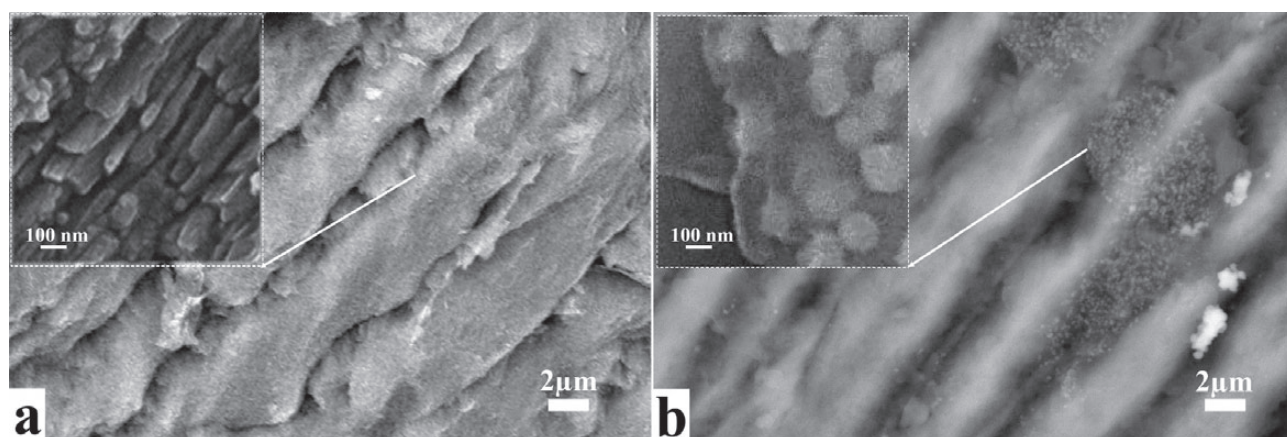


Рис. 1. Результаты SEM. (а) природная эмаль (биотемплейт); (б) PTMDHQ – покрытие на поверхности эмали на основе полимеризованного в присутствии н-кГАп 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-6,7-диол

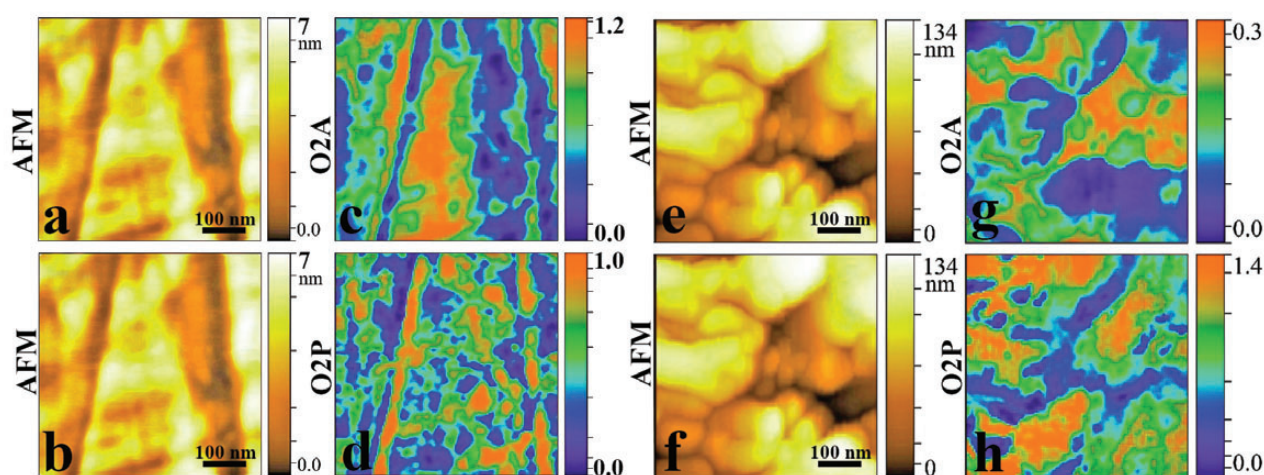


Рис 2. Результаты s-SNOM нановизуализации для образца природной эмали (вверху), PTMDHQ (внизу). Для каждого образца одновременно представлены 2D ACM изображения топографии поверхности на участке $500 \times 500 \text{ nm}^2$, а также химические изображения этих участков - распределение интенсивности второй гармоники для оптической амплитуды (O2A) и фазы (O2P), соответствующие ИК отражению и поглощению соответственно, на резонансных частотах 1043 cm^{-1} .

Анализируя ACM-изображения топологии поверхности эталонного образца природной эмали (рис. 2а, б) видно, что несмотря на тонкую полировку на рисунке видны борозды, оставленные абразивным материалом. При этом полученный с помощью IR s-SNOM контраст, отображающий распределение фосфатных групп зубного матрикса на этом участке (рис. 2в, д), визуализирует ход эмалевой призмы, образованной плотной упаковкой нанокристаллов апатита, а также достаточно гомогенное распределение аминокислотной сети, что соотносится с литературными данными [7, 12]. Из изображения химического контраста можно заметить, что область локализации эмалевой стержня на ACM-топологии (рис. 2б) совпадает с максимальной величиной оптической фазы, которая пропорциональна интенсивности оптического поглощения моды $\nu_3 \text{ PO}_4^{3-}$ 1043 cm^{-1} (рис. 2д). Анализ 2D ACM-топологии образца PTMDHQ (рис. 2д, е) демонстрирует, что его поверхность имеет характерную шероховатую морфологию, сформировавшуюся благодаря выполненной процедуре предобработки эмали с использованием ортофосфорной кислоты и гидроксида кальция [9] и осаждения PTMDHQ. При этом перепады на нореельефа достигают $\sim 130 \text{ nm}$ и визуализируют выход на поверхность образца нанокристаллов эмалевой призмы биотемплейта, проявляющихся после травления (рис. 2д).

Анализируя химические спектральные изображения образца PTMDHQ, построенные на ос-

нове распределения величины оптической амплитуды и фазы соответственно (рис. 2ж, з), нужно отметить, что эффективная глубина выхода полезного сигнала в методе IR s-SNOM достигает 100 nm [30]. Таким образом, с учетом технологических данных о толщине осажденных биомиметических слоев PTMDHQ (порядка 40 nm) химический контраст на спектральных изображениях одновременно отражает особенности как слоя, так и биотемплейта (рис. 2ж,з). PTMDHQ осаждался на поверхность биотемплейтов совместно с нанокристаллами дефектного н-кГАп, имеющего размеры $\sim 20 \times 50 \text{ nm}$ и морфологическую организацию схожую с той, которая характерна для апатита природной эмали [19, 20]. Ранее демонстрировалось, что ГАп образует комплексы с гидроксидинолином, связываясь за счёт образования п-п связей [31]. Это приводит к формированию глобулярных структур разного размера, диаметр которых зависит от исходной организации гидроксиапатита. Анализируя химические изображения, полученные с использованием s-SNOM (рис. 2ж, з), визуализирующие распределение поглощения и отражения на резонансной частоте фосфатной моды 1043 cm^{-1} , можно заметить следующее. На поверхности образца PTMDHQ наблюдаются участки локализации фосфатной моды с радиальной формой (рис. 2ж), что указывает на факт присутствия на поверхности агломератов (частиц) фосфатов с диаметром $\sim 100 \text{ nm}$. Этот результат также находится в согласии с результатом СЭМ (рис. 1б, врезка).

При этом максимум интенсивности локализации сигнала от пленки на картах s-SNOM совпадает с максимумом поглощения фосфатной моды 1043 см^{-1} и соответствует выходу эмалевых призм апатита эмали. Таким образом, анализ данных s-SNOM указывает на то, что на поверхности образца PTMDHQ образовались глобулы, состоящие из фосфатов кальция, окруженных органической оболочкой и включенных в структуру биомиметической пленки на разной глубине. При этом сформировалась компактная структура, состоящая из частиц PTMDHQ/нано-кГАп, однородно распределенных по поверхности эмали и образовавших сплошной слой.

Для определения механических свойств полученных биомиметических слоев на основе PTMDHQ, осажденных в присутствии нанокристаллического гидроксиапатита на поверхности эмали, были выполнены испытания на микротвердость с использованием метода Викерса. Образцом сравнения был срез здоровой эмали без органоминерального слоя (биотемплейт). Результаты наших измерений микротвердости по Викерсу (VHN) при нагрузке 50 г и времени нагрузки 10 с показывают, что для образца здоровой эмали (биотемплейта) $VHN = 362 \pm 21$, а для биомиметических органоминеральных слоев PTMDHQ $VHN = 322 \pm 26$. Сравнение полученных значений с известными литературными данными для здоровой эмали 338 ± 16 [32] показывают, что VHN для образца PTMDHQ меньше всего лишь на 10 %, чем VHN для здоровой природной эмали.

Полученные данные указывают на потенциальную возможность использования PTMDHQ/нано-кГАп для формирования новых гибридных биопокровов на поверхности эмали, а также диктуют необходимость дальнейших исследований с целью повышения механических характеристик создаваемых биомиметических слоев.

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований биомиметического органоминерального слоя на основе триметилдигидрохинолина, полимеризованного в присутствии нанокристаллического карбонатзамещенного нестехиометрического гидроксиапатита. Визуализация особенностей морфологии биомиметического слоя реализована с использованием метода синхротронной инфракрасной спектроскопии ближнего поля.

Показано, что сформированный на поверхности зубной эмали биомиметический слой име-

ет морфологическую структуру однородно распределенной и плотноупакованной композиционной пленки поли 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин-6,7-диол/н-кГАп. При этом сформированное стоматологическое покрытие на основе полидигидроксихинолина и нанокристаллического гидроксиапатита имеет коэффициент твердости по Виккерсу близкий к тому, который характерен для здоровой эмали.

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. Setlur A. S., Karunakaran C., Anusha V., ... Kusanur R. Investigating the molecular interactions of quinoline derivatives for antibacterial activity against bacillus subtilis: computational biology and in vitro study interpretations. *Molecular Biotechnology*. 2024;66: 3252–3273. <https://doi.org/10.1007/s12033-023-00933-6>
2. Wang R., Cao Y., Jia D., Liu L., Li F. New approach to synthesize 8-hydroxyquinoline-based complexes with Zn^{2+} and their luminescent properties. *Optical Materials*. 2013;36: 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.032>
3. Abeydeera N., Benin B. M., Mudarmah K., ... Huang S. D. Harnessing the dual antimicrobial mechanism of action with Fe(8-Hydroxyquinoline) $_3$ to develop a topical ointment for mupirocin-resistant MRSA infections. *Antibiotics*. 2023;12: 886. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12050886>
4. Nowicki J., Jaroszewska K., Nowakowska-Bogdan E., Szmatoła M., Iłowska J. Synthesis of 2,2,4-trimethyl-1,2-H-dihydroquinoline (TMQ) over selected organosulfonic acid silica catalysts: selectivity aspects. *Molecular Catalysis*. 2018;454: 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.016>
5. Kumar G., Sathe A., Krishna V. S., Sriram D., Jachak S. M. Synthesis and biological evaluation of dihydroquinoline carboxamide derivatives as anti-tubercular agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2018;157: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.046>
6. Ball V. Composite materials and films based on melanins, polydopamine, and other catecholamine-based materials. *Biomimetics*. 2017;2: 12. <https://doi.org/10.3390/biomimetics2030012>
7. Seredin P., Goloshchapov D., Emelyanova A., ... Mahdy I. A. Rapid deposition of the biomimetic hydroxyapatite-polydopamine-amino acid composite layers onto the natural enamel. *ACS Omega*. 2024. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08491>
8. Kaushik N., Nhat Nguyen L., Kim J. H., Choi E. H., Kumar Kaushik N. Strategies for using polydopamine to induce biomineralization of hydroxyapatite on implant

materials for bone tissue engineering. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(18): 6544. <https://doi.org/10.3390/ijms21186544>

9. Seredin P., Goloshchapov D., Kashkarov V., ... Prutskij T. Biomimetic mineralization of tooth enamel using nanocrystalline hydroxyapatite under various dental surface pretreatment conditions. *Biomimetics*. 2022;7(3): 111. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7030111>

10. Teaford M. F., Smith M. M., Ferguson M. W. J. *Development, function and evolution of teeth*. Cambridge University Press; 2007.

11. Freitas R. O., Cernescu A., Engdahl A., ... Klementieva O. Nano-infrared imaging of primary neurons. *Cells*. 2021;10: 2559. <https://doi.org/10.3390/cells10102559>

12. Amarie S., Zaslansky P., Kajihara Y., Griesshaber E., Schmahl W. W., Keilmann F. Nano-FTIR chemical mapping of minerals in biological materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012;3: 312–323. <https://doi.org/10.3762/bjnano.3.35>

13. Seredin P., Goloshchapov D., Peshkov Y., ... Freitas R. O. Identification of chemical transformations in enamel apatite during the development of fissure caries at the nanoscale by means of synchrotron infrared nanospectroscopy: a pilot study. *Nano-Structures; Nano-Objects*. 2024;38: 101205. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101205>

14. López E. O., Rossi A. L., Bernardo P. L., Freitas R. O., Mello A., Rossi A. M. Multiscale connections between morphology and chemistry in crystalline, zinc-substituted hydroxyapatite nanofilms designed for biomedical applications. *Ceramics International*. 2019;45: 793–804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.246>

15. Seredin P., Goloshchapov D., Kashkarov V., ... Prutskij T. Development of a visualisation approach for analysing incipient and clinically unrecorded enamel fissure caries using laser-induced contrast imaging, micro-Raman spectroscopy and biomimetic composites: a pilot study. *Journal of Imaging*. 2022;8: 137. <https://doi.org/10.3390/jimaging8050137>

16. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Ippolitov Y. A.; Prutskij T., Seredin P. V. Early screening of dentin caries using the methods of micro-Raman and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Results in Physics*. 2018;10: 346–347. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.040>

17. Seredin P., Goloshchapov D., Prutskij T., Ippolitov Y. Phase transformations in a human tooth tissue at the initial stage of caries. *PLoS ONE*. 2015;10: e0124008. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0124008>

18. Goloshchapov D., Buylov N., Emelyanova A., ... Seredin P. Raman and XANES spectroscopic study of the influence of coordination atomic and molecular environments in biomimetic composite materials integrated with dental tissue. *Nanomaterials*. 2021;11: 3099. <https://doi.org/10.3390/nano11113099>

19. Goloshchapov D. L., Minakov D. A., Domashevskaya E. P., Seredin P. V. Excitation of luminescence of the nanoporous bioactive nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite for early tooth disease detection. *Results in Physics*. 2017;7: 3853–3858. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.055>

20. Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Savchenko D. V., Seredin P. V. Importance of defect nanocrystalline calcium

hydroxyapatite characteristics for developing the dental biomimetic composites. *Results in Physics*. 2019;13: 102158. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102158>

21. Nakayama M., Kajiyama S., Kumamoto A., ... Kato T. Stimuli-responsive hydroxyapatite liquid crystal with macroscopically controllable ordering and magneto-optical functions. *Nature Communications*. 2018;9: 568. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02932-7>

22. Ocelic N., Huber A., Hillenbrand R. Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006;89: 101124. <https://doi.org/10.1063/1.2348781>

23. Keilmann F., Hillenbrand R. Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2004;362: 787–805. <https://doi.org/10.1098/rsta.2003.1347>

24. Beniash E., Stiffler C. A., Sun C.-Y., ... Gilbert P. U. P. A. The hidden structure of human enamel. *Nature Communications*. 2019;10: 4383. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12185-7>

25. Free R., DeRocher K., Cooley V., Xu R., Stock S. R., Joester D. Mesoscale structural gradients in human tooth enamel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2022;119: e2211285119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2211285119>

26. Besnard C., Marie A., Sasidharan S., ... Korsunsky A. M. Synchrotron X-ray studies of the structural and functional hierarchies in mineralised human dental enamel: a state-of-the-art review. *Dentistry Journal*. 2023;11: 98. <https://doi.org/10.3390/dj11040098>

27. Huth F., Govyadinov A., Amarie S., Nuansing W., Keilmann F., Hillenbrand R. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Letters*. 2012;12: 3973–3978. <https://doi.org/10.1021/nl301159v>

28. Mester L., Govyadinov A. A., Chen S., Goikoetxea M., Hillenbrand R. Subsurface chemical nanoidentification by nano-FTIR spectroscopy. *Nature Communications*. 2020;11: 3359. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17034-6>

29. Freitas R. O., Deneke C., Maia F. C. B., ... Westfahl H. Low-aberration beamline optics for synchrotron infrared nanospectroscopy. *Optics Express*. 2018;26: 11238. <https://doi.org/10.1364/OE.26.011238>

30. Muller E. A., Pollard B., Bechtel H. A., Van Blerkom P., Raschke M. B. Infrared vibrational nanocrystallography and nanoimaging. *Science Advances*. 2016;2: e1601006. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601006>

31. Matsuya T., Otsuka Y., Tagaya M., Motozuka S., Ohnuma K., Mutoh Y. Formation of stacked luminescent complex of 8-hydroxyquinoline molecules on hydroxyapatite coating by using cold isostatic pressing. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;58: 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.020>

32. Chuenarrom C., Benjakul P., Daosodsai P. Effect of indentation load and time on knoop and vickers microhardness tests for enamel and dentin. *Materials Research*. 2009;12: 473–476. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400016>

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>

goloshchapov@phys.vsu.ru

Пешиков 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

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>

buylov@phys.vsu.ru

Потапов Андрей Юрьевич, к. х. н., с. н. с. кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

pistones@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

chocd261@chem.vsu.ru

Инполитов Юрий Алексеевич, д. м. н., профессор, заведующий кафедрой стоматологии института последипломного медицинского образования, Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9922-137X>

dsvigma@mail.ru

Raul O. Freitas, руководитель канала, Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas 13083-970 (Sao Paulo, Brazil).

<https://orcid.org/0000-0002-3285-5447>

raul.freitas@lnls.br

Francisco C. B. Maia, н. с., Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas 13083-970 (Sao Paulo, Brazil).

<https://orcid.org/0000-0002-4998-4624>

francisco.maia@lnls.br

Поступила в редакцию 07.04.2025; одобрена после рецензирования 30.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 538.9

Научная специальность ВАК -1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13201>

Синхротронные XANES исследования нанослоев эпитаксиальных твердых растворов олово-кремний

Н. И. Бойков¹, О. А. Чувенкова¹, Е. В. Парина¹, Р. Г. Чумаков², А. М. Лебедев², А. Макарова³,
Д. Смирнов⁴, С. С. Титова¹, К. А. Фатеев¹, С. Ю. Турищев¹✉

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

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182, Российская Федерация

³Free University of Berlin,
Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

⁴Dresden University of Technology,
Zellescher Weg 18, 01069 Dresden, Germany

Аннотация

Цель работы: Функциональные материалы на основе олова и кремния, тонкопленочные структуры на их основе являются перспективными для применения в приборах и устройствах микроэлектроники. Важным вопросом для изучения и последующего применения таких материалов и структур является управление свойствами при вариации технологических режимов формирования.

Экспериментальная часть: В работе методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с применением синхротронного излучения исследованы специфика локального атомного окружения и особенности электронного строения твердых растворов олово-кремний. Нанослоистые структуры твердых растворов олово-кремний на буферных нанослоях кремния формировались с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии.

Выводы: Показана возможность формирования эпитаксиального твердого раствора олово-кремний в области концентраций, значительно превышающей известные пределы растворимости Sn в Si. Перестройка локальной плотности электронных состояний олова и кремния указывает на формирование твердых растворов с концентрациями олова 2, 8 и 15 ат. %.

Ключевые слова: олово, кремний, оксиды олова и кремния, электронное строение, плотность состояний, локальное атомное окружение, состав, эпитаксиальные твердые растворы, ближняя тонкая структура краев рентгеновского поглощения, синхротронные исследования

Источник финансирования:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 23-22-00465.

Благодарности: Авторы благодарят А. Тонких за предоставленные образцы.

Для цитирования: Бойков Н. И., Чувенкова О. А., Парина Е. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Макарова А., Смирнов Д., Титова С. С., Фатеев К. А., Турищев С. Ю. Синхротронные XANES исследования нанослоев эпитаксиальных твердых растворов олово-кремний. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 490–496. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13201>

✉ Турищев Сергей Юрьевич, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

© Бойков Н. И., Чувенкова О. А., Парина Е. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Макарова А., Смирнов Д., Титова С. С., Фатеев К. А., Турищев С. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Boikov N. I., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Makarova A., Smirnov D., Titova S. S., Fateev K. A., Turishchev S. Yu. Synchrotron XANES studies of epitaxial tin-silicon solid solutions nanolayers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 490–496. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13201>

1. Введение

Формирование новых перспективных функциональных материалов с новыми свойствами и характеристиками для создания на их основе современных приборов является актуальной задачей. Создание твердых растворов на основе кремния, самого распространенного и широко применяемого материала в приборах и устройствах микроэлектроники, является перспективным способом достижения новых свойств формируемых структур. Внедрение, например, атомов олова в кристаллическую решетку кремния может привести к изменению оптических свойств, процессов генерации, рекомбинации и переноса носителей заряда в полученных объектах [1, 2]. Варьирование концентрации внедренных атомов олова может позволить управлять свойствами материала, которые отражаются на электронной структуре, оптических и электрофизических свойствах твердых растворов. Получение однородных твердых растворов олово-кремний возможно при применении неравновесных методов роста таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, ввиду большого различия в параметрах решеток структур на основе этих атомов и их низкой взаимной растворимости [1]. Вышеперечисленное делает твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ подходящими для создания устройств электроники, в частности, различных термоэлектрических приборов, оптоэлектронных устройств, таких как лазеры и светодиоды. В настоящей работе приводятся результаты изучения специфики электронного строения нанослоев эпитаксиальных твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, выращенных на буферных слоях и подложках кристаллического кремния с концентрациями превышающими пределы растворимости олова в кремнии ($x > 0.1$ ат. %) [3]. Исследования проводились неразрушающим, чувствительным к локальному окружению атомов поверхности методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) с применением высокоинтенсивного синхротронного излучения [4–6].

2. Экспериментальная часть

Исследованные образцы, которые мы обозначим как «SiSn», были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si (001) с 20 нм буферным слоем Si [7]. При фор-

мировании образцов очищенные и высушенные подложки транспортировались в сверхвысоковакуумную камеру для выращивания пленок, где производилась десорбция термического оксида при температуре 840 °C. Затем на буферный слой кремния толщиной 20 нм одновременно осаждались атомы кремния (~98, 92 и 85 ат. %) и олова (~ 2, 8 и 15 ат. %), источниками которых выступали электронно-лучевой испаритель (Si) и эффузионная ячейка (Sn). Толщина осажденного слоя SiSn составила порядка 5 нм. В результате были получены следующие образцы $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$, $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ и $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$. Перед проведением синхротронных экспериментов образцы хранились в лабораторных условиях несколько недель.

Исследования электронного строения образцов были проведены неразрушающим методом XANES, который позволяет получить информацию о специфике локального окружения поглощающих атомов кремния, олова и кислорода и эффектах упорядочения в структурной сетке этих атомов анализируемого поверхностного слоя [8]. Метод XANES позволяет получить прямую экспериментальную информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости изучаемого слоя поверхности [4–6, 9–11]. Использовалось высокоинтенсивное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона синхротронов BESSY-II, Российско-Немецкий канал (Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия) [12] и КИСИ-Курчатов, канал НАНОФЭС (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [13]. Поток фотонов составлял 10^9 – 10^{11} фотонов/с, ток накопителя 50–300 мА. Глубина анализируемого слоя поверхности [14, 15] и энергетическое разрешение для краев Si $L_{2,3}$, Sn $M_{4,5}$ и O K составляли ~5 нм для кремния, ~10 нм для олова и кислорода и 0.1 эВ соответственно. Детектировался полный выход электронов (TEY – total electron yield) при регистрации компенсационного тока образца. Вакуум в экспериментальных камерах составлял ~ 10^{-10} Торр. Угол падения синхротронного излучения составлял 90° к плоскости поверхности образца.

3. Результаты и обсуждение

XANES Si $L_{2,3}$ (2p) спектры поглощения представляют собой s состояний в зоне проводимости, которые отражают переходы с основных $2p$ состояний на свободные s и d

состояния в зоне проводимости. На рис. 1 представлены спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ эталонных материалов (монокристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si, термически выращенного оксида кремния SiO_2 и эпитаксиального буферного слоя c-Si Buffer на кремнии) и исследуемых образцов эпитаксиальных твердых растворов $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$, $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ и $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$. Анализ полученных спектров показывает, что эпитаксиальный буферный слой кремния (c-Si Buffer) имеет четко выраженную тонкую структуру с двумя парами особенностей, соответствующий спиндублетному расщеплению возбуждаемого $L_{2,3}$ уровня кремния в 0.6 эВ, в диапазоне энергий квантов синхротронного излучения 100–104 эВ, характерную для эталона монокристаллического кремния (c-Si). Отметим, что в указанной области спектр эталона a-Si имеет более простую тонкую структуру без отмеченных выше парных

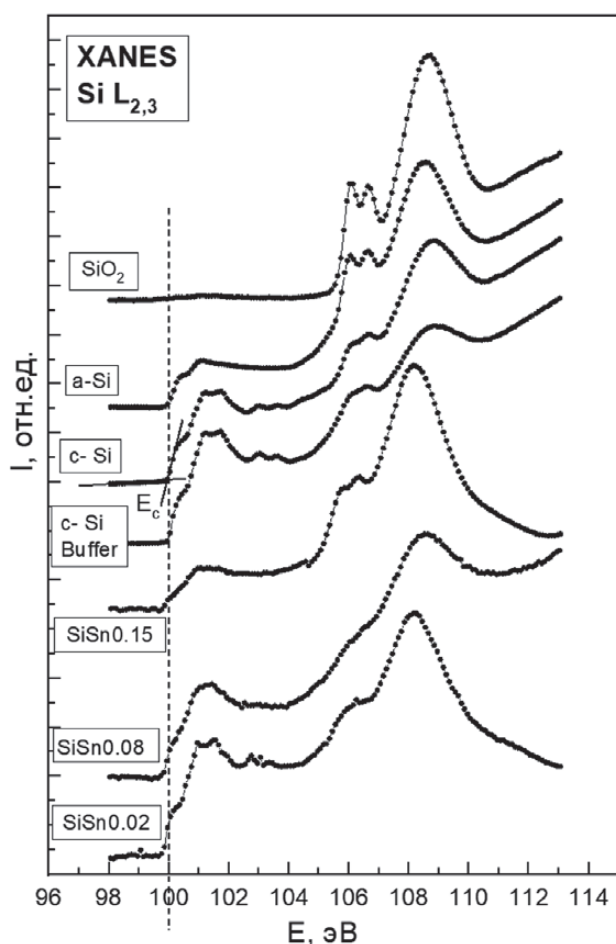


Рис. 1. XANES $\text{Si } L_{2,3}$ эталонных образцов кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si), оксида кремния (SiO_2), буферного слоя c-Si (c-Si Buffer) и эпитаксиальных твердых растворов $\text{SiSn}_{0.02}$, $\text{SiSn}_{0.08}$, $\text{SiSn}_{0.15}$

максимумов, в силу размытия плотности электронных состояний аморфного кремния. Край поглощения и следующая за ним тонкая структура XANES $\text{Si } L_{2,3}$ для SiO_2 расположены выше энергий в 104 эВ, схожие особенности можно обнаружить и для спектров эталонов c-Si и a-Si, так как они покрыты естественным оксидом.

Тонкая структура спектров XANES $\text{Si } L_{2,3}$ образцов исследуемых эпитаксиальных твердых растворов имеет ряд особенностей (рис. 1). Так, в твердом растворе с количеством атомов олова 2 % $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ тонкая структура XANES спектра в области поглощения элементарного кремния ($100 \text{ эВ} < h\nu < 104 \text{ эВ}$) хорошо выражена и соответствует кристаллическому кремнию (рис. 1). А в области оксида кремния 105–112 эВ характерные особенности тонкой структуры спектра не наблюдаются. Здесь тонкая структура в целом размыта, основной пик при энергиях $\sim 108 \text{ эВ}$ уширен и сдвинут в сторону меньших значений, что может говорить о недоокисленном состоянии атомов кремния поверхности образца [10, 16]. В твердом растворе с большим содержанием олова 8 % $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ тонкая структура спектра в области элементарного кремния несколько размывается, что может говорить о небольшом отклонении от упорядочения в решетке атомов кремния. Тонкая структура в области оксидов кремния остается, в целом, столь же невыраженной, как и в случае твердого раствора с 2 % содержанием олова $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$. С увеличением содержания олова до 15 % $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ тонкая структура спектра XANES $\text{Si } L_{2,3}$ в области элементарного кремния становится еще более размытой. Однако ширина характерных особенностей тонкой структуры в этой части спектров XANES $\text{Si } L_{2,3}$ для $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ и их общий вид отличны от характерного бесструктурного края поглощения эталона аморфного кремния. В области оксида кремния тонкая структура становится более выраженной и соответствует таковой для естественного оксида, покрывающего кристаллический кремний c-Si (рис. 1). Это говорит о возможных и еще более заметных, чем при меньшем содержании олова в твердом растворе, искажениях в решетке атомов кремния и при этом большем окислении атомов кремния с поверхности. Наконец для всех нанослоев твердых растворов отмечен небольшой сдвиг положения края поглощения при 99.9 эВ, для эталона c-Si, в сторону меньших энергий.

Таким образом, можно заключить, что по мере увеличения количества атомов олова в

твердых растворах SiSn происходит изменение тонкой структуры $\text{Si } L_{2,3}$ спектров поглощения. С увеличением концентрации атомов олова в нанослое твердого раствора происходит сглаживание тонкой структуры спектра, то есть распределения плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [8, 10]. В области края поглощения элементарного кремния, соответствующего положению дна зоны проводимости относительно возбуждаемого остоного уровня ($\text{Si } L_{2,3}$), происходит «затягивание» электронных состояний в запрещенную зону по сравнению с данными по тонкой структуре спектра кристаллического кремния и положению E_c (рис. 1). Порядок в структурной сетке атомов кремния в целом претерпевает некоторые искажения. То есть, механические напряжения, вероятно, возникающие при формировании нанослоев твердых растворов, приводят к искажению в электронном строении этих нанослоев. В том числе, формирующегося при хранении в лабораторных условиях естественного оксида кремния. Наблюдаемое общее сглаживание тонкой структуры спектров XANES $\text{Si } L_{2,3}$ может происходить в результате внедрения атомов олова в решетку атомов кремния при формировании нанослоя твердого раствора.

На рис. 2 представлены спектры XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ эталонных материалов (экспериментально полученные для тетрагонального $\text{SnO}_2(\text{T})$, металлической фольги без естественного оксида Sn foil refresh, металлической фольги олова Sn foil с естественным оксидом [4-6] и *ab-initio* рассчитанные для орторомбического $\text{SnO}_2(\text{O})$ и тетрагонального SnO [11]) и исследуемых образцов эпитаксиальных твердых растворов $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$, $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ и $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$. XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ (3d) спектры поглощения представляют собой распределение p состояний в зоне проводимости, которые отражают переходы с остоных 3d состояний на свободные p и f состояния в зоне проводимости. Подробное обсуждение тонкой структуры эталонных спектров изложено в работах [4-6, 11]. Стоит лишь отметить, что распределение основных спектральных особенностей и их относительных интенсивностей (рис. 2) XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ показывают существенное отличие для эталонов каждого соединения системы олово-кислород. Тонкая структура исследуемых твердых растворов достаточно схожа между собой по наблюдаемым спектральным особенностям при энергиях 487, 493, 497 эВ, соответствующих M5 краю поглощения в олове. В целом тонкая струк-

тура XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ исследуемых твердых растворов по наличию и расположению характерных пиков, их относительной интенсивности, представляет собой совокупность вкладов орторомбического $\text{SnO}_2(\text{O})$, монооксида олова SnO и тетрагонального $\text{SnO}_2(\text{T})$ с заметным количеством вакансий по кислороду. При этом наблюдается перераспределение в интенсивностях указанных выше особенностей. Так, с увеличением концентрации олова в твердых растворах увеличивается интенсивность двойного пика при энергии ~ 488 эВ (края M5), связываемого с недостатком атомов в кислородной подрешетке оксида олова [4, 5] и его высокоэнергетической составляющей, при энергии ~ 495 эВ. Также стоит отметить, что с увеличением концентрации олова становятся все более наглядными изменения в предкраевой области спектра, а именно, образуется небольшое плечо со стороны дна зоны проводимости в сторону меньших энергий. Это может говорить о наличии дополнительных электронных состоя-

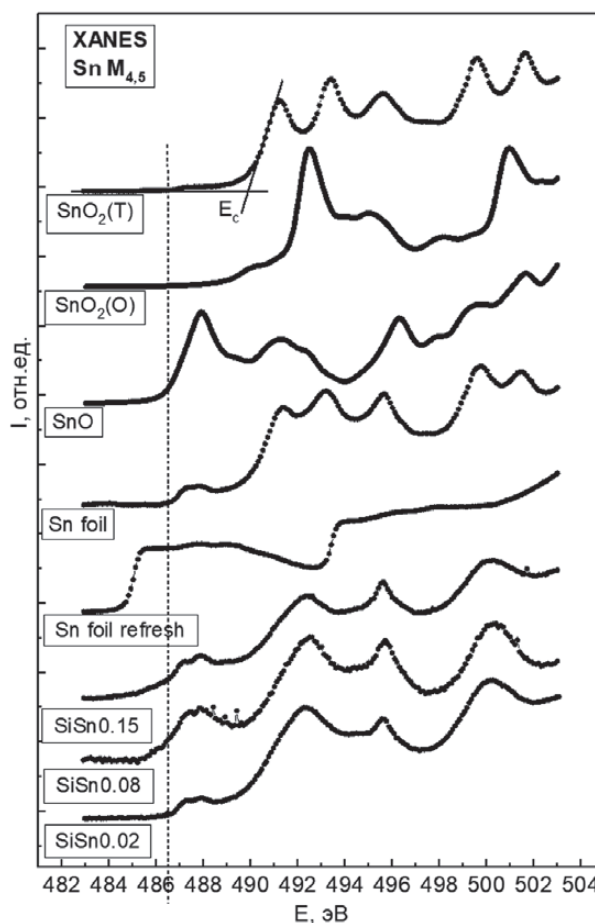


Рис. 2. XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ эталонных образцов $\text{SnO}_2(\text{T})$, $\text{SnO}_2(\text{O})$, SnO, Sn foil, Sn foil refresh и эпитаксиальных твердых растворов SiSn0.02, SiSn0.08, SiSn0.15

ний в запрещенной зоне у дна зоны проводимости. Таким образом, можно заключить, что увеличение концентрации атомов олова в твердых растворах SiSn приводит к изменению тонкой структуры края поглощения олова вблизи дна зоны проводимости при стабильном состоянии ближайшего окружения атомов олова. Сделанные наблюдения говорят о формировании стабильного набора соединений олова в исследуемых нанослоях твердых растворов. Наблюдается хорошая корреляция с данными для краев поглощения кремния, где также наблюдалось «затягивание» электронных состояний вблизи E_c . Тем самым наблюдаются эффекты изменения в электронном строении нанослоев твердых растворов SiSn как следствие нарушений в локальном окружении атомов Si при встраивании в их решетку атомов Sn и перераспределения кислорода при естественном окислении поверхности сформированных нанослоев твердых растворов с недостатком кислорода для атомов олова.

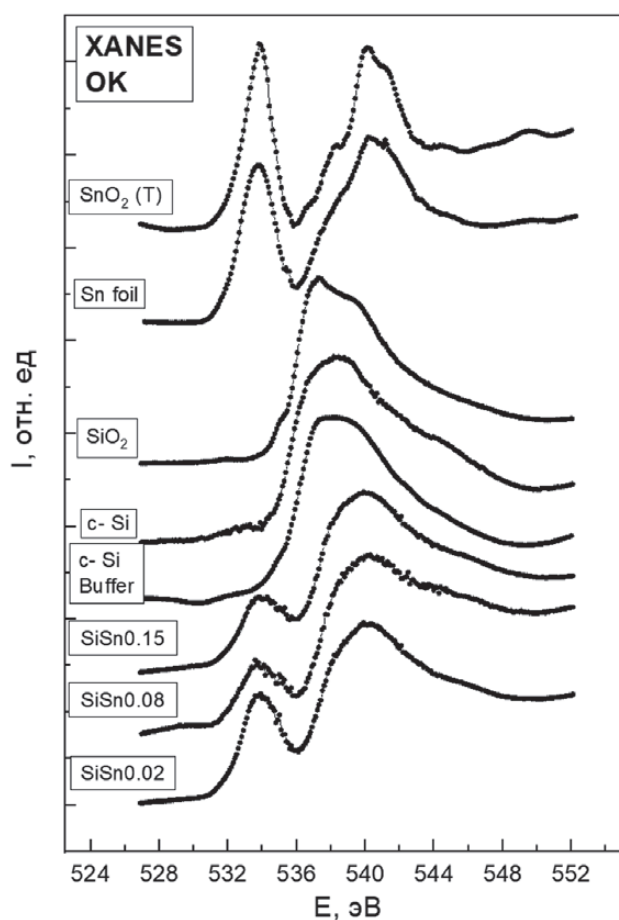


Рис. 3. XANES O K эталонных образцов $\text{SnO}_2(\text{T})$, Sn foil, c-Si, SiO_2 и эпитаксиальных твердых растворов SiSn0.02, SiSn0.08, SiSn0.15

На рис. 3 представлены O K спектры XANES эталонных ($\text{SnO}_2(\text{T})$, Sn foil, c-Si (естественный оксид), SiO_2 и c-Si Buffer (естественный оксид)) и исследуемых образцов эпитаксиальных твердых растворов $\text{Si}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$, $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$ и $\text{Si}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$. XANES O K (1s) спектры поглощения представляют собой результат переходов с основного 1s уровня кислорода на свободные p состояния в зоне проводимости. Видно, что спектры представленных эталонных образцов отличаются между собой по тонкой структуре. Так, диоксид олова тетрагональной модификации имеет выраженные пики при энергии 533.9 и 540.2 эВ, а также особенности при 536–549 эВ. В металлической фольге олова наиболее ярко выражены основные пики при тех же энергиях, а остальные особенности тонкой структуры сглажены. Спектры для c-Si (естественный оксид), SiO_2 и c-Si Buffer (естественный оксид) схожи между собой и имеют широкий пик в интервале энергий 537–539 эВ. Отличие состоит в более выраженной ступени при энергии 535 эВ и ярко выраженном пике при энергии 537.3 эВ у SiO_2 . Отсутствие данных по краю кислорода в орторомбическом диоксиде олова и монооксиде олова делает интерпретацию края кислорода исследуемых образцов недостаточно полной и является предметом дальнейших исследований. При рассмотрении краев поглощения кислорода O K (рис. 3) в исследуемых твердых растворах видно, что тонкая структура спектров состоит из двух особенностей при энергиях 533.9 эВ и в интервале энергий 537–539 эВ, что соответствует особенностям оксидов олова и оксидов кремния соответственно. Между собой спектры твердых растворов отличаются небольшим перераспределением интенсивностей указанных пиков. Таким образом, тонкая структура края поглощения кислорода в исследуемых образцах говорит о преимущественном окислении атомов более электроотрицательного кремния, тем не менее оксиды олова вносят вклад в электронный спектр нанослоев твердых растворов олово-кремний.

4. Выводы

Наблюдается общее согласие данных по результатам анализа синхротронных спектров XANES кремния ($\text{Si L}_{2,3}$), олова ($\text{Sn M}_{4,5}$) и кислорода (O K) для твердых растворов олово-кремний, сформированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии с превышением известных пределов растворимости Sn в Si (2, 8 и 15 %) в виде тонких нанослоев на буферном слое кри-

сталлического кремния. Показано, что даже наименьшая концентрация атомов олова 2 % при формировании твердого раствора SiSn вносит изменения в специфику ближайшего окружения атомов Si и Sn. Появление атомов олова в окружении атомов кремния при образовании твердого раствора приводит к проявлению эффекта «затягивания» электронных состояний в запрещенную зону вблизи E_c . При хранении структур в лабораторных условиях на поверхности формируются естественные и промежуточные оксиды кремния и олова. Увеличение содержания олова (до 15 %) приводит к размытию плотности электронных состояний вблизи дна зоны проводимости.

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. Soref R. A., Perry C. H. Predicted band gap of the new semiconductor SiGeSn. *Journal Applied Physics*. 1991;69: 539–548. <https://doi.org/10.1063/1.347704>
2. Moontragoon P., Ikonik Z., Harrison P. Band structure calculations of Si–Ge–Sn alloys: achieving direct band gap materials. *Semiconductor Science and Technology*. 2007;22: 742–748. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/7/012>
3. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., 1990, vol. 2, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 3362.
4. Chuvankova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., ... Turishchev S. Yu. XANES and XPS investigations of surface defects in wire like SnO₂ crystals. *Physics of the Solid State*. 2015;57(1): 153–161. <https://doi.org/10.1134/s1063783415010072>
5. Kucheyev S., Baumann T. F., Sterne P. A., ... Willey T. M. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures. *Physical Review B*. 2005;72(3): 035404-1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035404>
6. Чувенкова О. А., Бойков Н. И., Рябцев С. В., ... Турищев С. Ю. Электронное строение и состав тонких эпитаксиальных и магнетронных слоев оксида олова по данным синхротронных XANES исследований. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 153–160. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11897>
7. Tonkikh A. A., Zakharov N. D., Eisenschmidt C., Leipner H. S., Werner P. Aperiodic SiSn/Si multilayers for thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*. 2014;392: 49–51. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.047>
8. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Berlin: Springer: 1996. 403 p.
9. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(8066): 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>
10. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., ... Sivakov V. Silicon suboxides as driving force for efficient light-enhanced hydrogen generation on silicon nanowires. *Small*. 2021;17(8): 2007650-1-6. <https://doi.org/10.1002/smll.202007650>
11. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., ... Turishchev S. Yu. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;99: 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
12. Fedoseenko S. I., Iossifov I. E., Gorovikov S. A., ... Kaindl G. Development and present status of the Russian–German soft X-ray beamline at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001;470: 84–88. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01032-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01032-4)
13. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G. NanoPES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15: 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1996;99: 303–312. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)
15. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*. 1988;37: 2450–2464. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>
16. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Elipe A. R. Electronic state characterization of SiOx thin films prepared by evaporation. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 113714. <https://doi.org/10.1063/1.1927278>

Информация об авторах

Бойков Николай Игоревич, инженер-физик, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0002-0512-8666>
 boykov-hfmm@bk.ru

Чувенкова Ольга Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с., совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>
chuvenkova@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>
parinova@phys.vsu.ru

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., с. н. с., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>
ratibor.chumakov@gmail.com

Лебедев Алексей Михайлович, к. ф.-м. н., с. н. с., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4436-6077>
lebedev.alex.m@gmail.com

Смирнов Дмитрий, к. ф.-м. н., н. с., институт физики материалов, Технический Университет Дрездена (Дрезден, Германия).

anna.makarova@fu-berlin.de

Макарова Анна, к. ф.-м. н., н. с., институт химии и биохимии, Свободный Университет Берлина (Берлин, Германия).

anna.makarova@fu-berlin.de

Титова София Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>
titova@phys.vsu.ru

Фатеев Кирилл Александрович, лаборант-физик кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

fateev@phys.vsu.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2024; одобрена после рецензирования 18.11.2024; принята к публикации 18.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.



Хроника

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13024>

90 лет научной школе физики твердого тела Воронежского государственного университета: от физики твердого тела до нанофизики (Научно-исторический очерк)

Э. П. Домашевская✉

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

Аннотация

Для цитирования: Домашевская Э. П. 90 лет научной школе физики твердого тела Воронежского государственного университета: от физики твердого тела до нанофизики (Научно-исторический очерк). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 497–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13024>

For citation: Domashevskaya E. P. 90 years of the scientific school of solid state physics at Voronezh State University: from solid state physics to nanophysics (Scientific and historical essay). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 497–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13024>

Основание научной школы в Воронеже

Зарождение физики твердого тела в Воронежском государственном университете связано с выдающейся личностью Марии Афанасьевны Левитской, одной из первых женщин-физиков России и Советского Союза, соратницы и коллеги знаменитого академика Абрама Федоровича Иоффе, первой женщины-профессора ВГУ, приглашенной в 1935 году ректором Нориным А. Я. заведовать сначала кафедрой теоретической физики на физмате, а затем (1937 г.) созданной ею кафедрой электромагнитных колебаний. Таким образом, 1935 год, в связи с появлением в ВГУ известного профессора М. А. Левитской, стал началом развития современных фундаментальных физических направлений и научных школ в Воронеже, и прежде всего, научной школы в области физики твердого тела.

Мария Афанасьевна получила блестящее образование сначала в Петербурге на физико-технологическом факультете Высших женских Бестужевских курсов (1901–1904 гг.), два последних семестра которых заканчивала в Берлинском университете (1905–1906 гг.), где специализирова-

лась под научным руководством основоположников квантовой физики Макса Планка и Поля Друде. Затем в 1911–1914 годах стажировалась в Геттингене и Голландии [1–4]. После возвращения из Европы Мария Афанасьевна около двадцати лет (1923–1934 гг.) проработала в Ленинградском физико-техническом институте по приглашению его первого директора академика Абрама Федоровича Иоффе, выполняя вместе с ним первые исследования по физике твердого тела, возглавляла отдел ультракоротких волн. Интересно, что в составе Ученого совета этого института, куда входили ставшие потом знаменитыми на весь мир академики И. В. Курчатов, А. П. Александров, Н. Н. Семенов, Я. И. Френкель, была только одна женщина – М. А. Левитская. На рис. 1 представлена фотография 1927 года коллектива Ленинградского Физико-технического института ЛФТИ АН СССР во главе с директором академиком А. Ф. Иоффе.

Своим главным открытием субмиллиметровых волн М. А. Левитская доказала единство электромагнитной природы радиоволн и света в единой шкале электромагнитных колебаний, независимо и почти одновременно с дру-

✉ Эвелина Павловна Домашевская, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

© Домашевская Э. П., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



Рис. 1. Коллектив Ленинградского Физико-технического института ЛФТИ АН СССР во главе с директором академиком А. Ф. Иоффе в 1927 году

гой женщиной-физиком Александрой Андреевной Глаголевой-Аркадьевой [5]. В 1909 году в «Журнале Русского физического общества» Мария Афанасьевна Левитская опубликовала свое первое оригинальное исследование «Излучение прямолинейного резонатора в области коротких электромагнитных волн».

В начале тридцатых годов после издания уникальной монографии «Инфракрасные лучи» [6] М. А. Левитской без защиты диссертации была присуждена ученая степень доктора физико-математических наук «за выдающиеся научные достижения», вслед за И. В. Курчатовым.

Такова предыстория возникновения и развития современных научных физических школ в Воронежском государственном университете, в том числе научной школы физики твердого тела. Уже в послевоенный период восстановления науки и образования с 1961 года кафедра электромагнитных колебаний стала называться кафедрой физики твердого тела после того, как от большой системообразующей кафедры электромагнитных колебаний отделились несколько других кафедр, зародившихся в ее недрах, в том числе кафедра радиофизики и кафедры оптики и ядерной физики. Почему оставшаяся базовая кафедра с 1961 года стала называться кафедрой физики твердого тела? Дело в том, что М. А. Левитская вместе А. Ф. Иоффе в 1920–1930-е годы стояли у истоков зарождавшейся тогда физики твердого тела, исследуя

электромеханические и деформационные свойства классических твердых тел монокристаллов каменной соли и кварца рентгеновскими методами, которые они освоили в Германии у великого ученого Вильгельма Конрада Рентгена, открывшего в ноябре 1895 года X-лучи, называемые рентгеновскими лучами только в России и Германии. В англоязычных странах это излучение по-прежнему называется X-лучами (X-rays).

Когда Мария Афанасьевна вместе с А. Ф. Иоффе приступили к изучению механических свойств монокристаллов, Макс Борн уже опубликовал разработанную им общую теорию кристаллических решеток (1916). Правильно описывающая ряд свойств монокристаллов электростатическая теория Борна вместе с тем не могла объяснить некоторых наблюдаемых явлений. Например, образец из кристаллической каменной соли NaCl разрывается при напряжении 0.4 кг/мм^2 , тогда как по оценкам теории оно должно составлять 200 кг/мм^2 . Согласно этой теории тот же кристалл должен обладать высокими упругими свойствами независимо от приложенных к нему нагрузок. Между тем, на практике наблюдается переход от упругой деформации к пластической, нередко вызываемой небольшими по величине внешними силами. Ответить на все эти вопросы экспериментаторы могли, лишь заглянув внутрь вещества. Такую возможность физикам-экспериментаторам предоставили открытые в 1895 году

Рентгеном знаменитые X-лучи и их дифракция на монокристаллах NaCl, обнаруженная его учениками во главе с Лауэ в 1912 году.

Как раз примерно в эти годы (1911–1914) Мария Афанасьевна стажировалась в Гёттингемском университете в Германии, в то время как Абрам Федорович Иоффе работал непосредственно у профессора Рентгена в Мюнхенском университете. Поэтому рентгеновские методы исследования твердого тела оба они получили из первых рук. Вернувшись в Россию, молодые ученые стали с успехом применять эти методы при исследовании механических свойств кристаллов. Прежде всего, они приступили к выяснению природы и законов пластической деформации на примере NaCl. Снимая лауэграммы от монокристаллов NaCl, испытывающих непрерывное механическое воздействие (сжатие или растяжение), ученые открыли и подробно изучили явления астеризма в виде размножения пятен на лауэграмме после прохождения определенного предела нагрузки на кристалл, т. е. предела упругости. При этом в кристалле возникает пластическая деформация, в результате которой монокристалл подвергается разрушению на отдельные блоки, скользящие по определенной кристаллографической плоскости друг относительно друга. В своих последующих работах Мария Афанасьевна доказала роль поверхностных микротрещин (дефектов) в уменьшении предела прочности кристаллов по сравнению с теоретической. Уменьшение их числа при растворении водой приводило к увеличению прочности на разрыв в 10–100 раз и приближало к теоретическому пределу. По результатам этих работ в 1924 году в «Журнале Русского физико-химического общества» была опубликована работа А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичевой и М. А. Левитской «Деформация и прочность кристаллов» [7], на которую ссылаются до сих пор.

Поэтому на кафедре физики твердого тела ВГУ с самого ее основания утвердились и развивались в качестве главных методов исследования твердых тел и различных материалов именно рентгеновские методы – рентгеноструктурные и рентгеноспектральные, позволяющие получать данные об атомном строении и электронно-энергетическом спектре вещества соответственно. Под руководством профессора М. А. Левитской рентгеноструктурными исследованиями металлов и сплавов, а затем и полупроводников занимались на кафедре ФТТ Н. А. Игнатьев, Р. Л. Фогельсон и аспиранты Н. А. Водопьянова, К. Б. Алейникова. Рентгеноспектральные методы исследования ис-

пользовали в своих исследованиях В. С. Кавецкий, И. И. Капшуков и одна из последних аспиранток М. А. Левитской, Э. П. Домашевская.

В послевоенные годы Мария Афанасьевна со своей ученицей Е. А. Кузнецовой проводила рентгеновские исследования напряжений второго ряда в тонких слоях каменной соли (и алюминия), получаемых испарением в вакууме. Тогда же вместе со своими аспирантами Р. Л. Фогельсоном и Н. А. Водопьяновой Мария Афанасьевна создала рентгенографический метод исследования диффузии в металлах. Свое наибольшее развитие этот метод определения коэффициентов диффузии нашел в работах её ученика, уже доцента кафедры ФТТ, Р. Л. Фогельсона. Полученные им значения коэффициентов диффузии многих металлов вошли в международные справочники Национального бюро стандартов США.

Не осталась без внимания Марии Афанасьевны и рентгеновская спектроскопия. К исследованиям в этой области были привлечены аспиранты В. С. Кавецкий (будущий декан физфака), И. И. Капшуков и Э. П. Домашевская (будущая заведующая кафедрой ФТТ). После войны М. А. Левитская была единственным профессором физики в Воронеже. Но уже 15 мая 1945 года на научной сессии ВГУ Мария Афанасьевна сделала свой первый послевоенный доклад по излучению теллура.

Во время Великой Отечественной войны и послевоенный период М. А. Левитская занимается исследованиями структуры атомных ядер, β -распадом, вопросами диффузии в твердых телах, исследует рентгеновские спектры сплавов и интерметаллических соединений, оптических спектров тонких металлических слоев (рис. 2). Вместе с немецким профессором Робертом Допелем, интернированным после войны в Воронеж, организует в ВГУ лабораторию ядерной спектроскопии, а затем в 1959 году организует кафедру ядерной физики и становится ее первой заведующей, одновременно возглавляя кафедру электромагнитных колебаний. Результаты исследований М. А. Левитской опубликованы более чем в 50 статьях, в монографии «Инфракрасные лучи» и последней неизданной рукописи «Вихревая модель ядра».

Из газеты «Коммуна» за 9 марта 1960 года: «... Указ Президиума Верховного Совета СССР от 7 марта 1960 года». В ознаменование 50-летия Международного женского дня и отмечая активное участие женщин Советского Союза в коммунистическом строительстве и их заслуги перед Советским государством по воспитанию молодого поко-

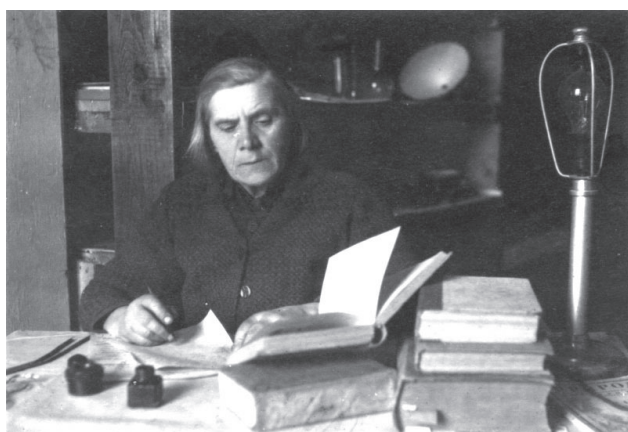


Рис. 2. Мария Афанасьевна Левитская в лаборатории кафедры электромагнитных колебаний в послевоенные годы (Красный корпус ВГУ на Проспекте Революции, 24)

ления, за достижение высоких показателей в труде и плодотворную общественную деятельность, награждать орденом Трудового Красного Знамени профессора Левитскую Марию Афанасьевну - заведующую кафедрой электромагнитных колебаний Воронежского государственного университета" (рис. 3).

Таким образом, М. А. Левитская стала основателем самой крупной научной школы физики в Воронеже, включающей в настоящее время более 50 докторов наук.

Достижения научной школы в области полупроводников

Стимулом для дальнейшего развития и роста Воронежской научной школы физики твердого тела ВГУ стали активные исследования электронного строения полупроводниковых соединений, связанные с бурным развитием физики полупроводников. С середины прошлого века в связи с открытиями Шоттки выпрямляющих свойств гетероконтакта металл-полупроводник произошел настоящий бум в области синтеза новых полупроводниковых соединений и материалов, пригодных к использованию в различных областях техники, и прежде всего, в электронике и оптоэлектронике. Этому буму не избежал академик А. Ф. Иоффе, возглавлявший несколько десятилетий физико-технический институт АН СССР в Ленинграде. В ФТИ были синтезированы и исследованы монокристаллы многочисленных полупроводниковых соединений различных типов $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C^{IV}_2$ и других. Первенство в этих исследованиях в СССР принадлежало Нине Александровне Горюновой, основоположнику нового научного направления — химии сложных

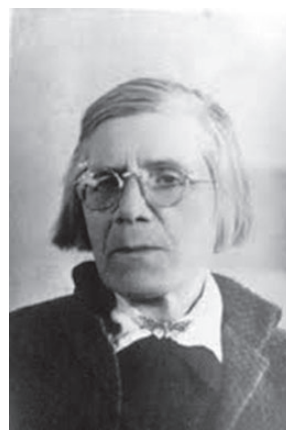


Рис. 3. Орден Трудового Красного Знамени – награда М. А. Левитской 1960 года

алмазоподобных полупроводников [8], лауреату премии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Кавалеру ордена Ленина, заразившей своим энтузиазмом молодого доцента ВГУ Я. А. Угая, который организовал в Воронеже на кафедре неорганической химии работу по синтезу и исследованиям нового класса полупроводниковых соединений $A^{II}B^V$, образующихся в результате химического взаимодействия металлов II-ой группы (цинк, кадмий) и неметаллов V-ой группы (фосфор, мышьяк, сурьма), и множеству соединений других типов. Одновременно на кафедре ФТТ впервые методами рентгеноструктурного анализа были исследованы диаграммы состояния цинк-фосфор, кадмий-фосфор, цинк-сурьма, цинк-мышьяк, кадмий-сурьма, кадмий-мышьяк, определены структуры образующихся многочисленных соединений и обнаружено неизвестное ранее соединение Cd_6P_7 [9] (рис. 4).

Но ещё раньше аспирантка Э. П. Домашевская рентгеноспектральным методом получила первые в мире экспериментальные доказательства переноса заряда от металлов второй и третьей группы к неметаллам пятой группы при образовании полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^V$, измерив сдвиги K_α -линий характеристического рентгеновского спектра металлов в этих соединениях [10]. Полученные результаты были доложены на II-й всесоюзной конференции по физике и химии полупроводников в январе 1962 года в Ленинграде под председательством профессора Н. А. Горюновой и позднее на международной конференции по химической связи в полупроводниках в Минске под председательством академика Н. Н. Сироты, на



Рис. 4. К. Б. Алейникова, В. С. Кавецкий, А. В. Арсенов и А. Н. Лукин обсуждают результаты расшифровки кристаллической структуры впервые полученного ими нового полупроводникового соединения Cd_6P_7 (кафедра ФТТ, середина 70-х годов)

которой присутствовали такие корифеи полупроводниковой науки, как американцы Гудинаф и Музер, француз Сюше и другие. Эти результаты были опубликованы в докладах Академии наук СССР в соавторстве с Я. А. Угаем, а также в материалах международных конференций, переведенных впоследствии в США.

Дело в том, что полученные данные о положительных химсдвигах K_a -линий металлической компоненты и отрицательных химсдвигах на неметаллических элементах ставили точку в споре о механизмах образования химической связи в полупроводниках и неопровержимо обосновывали новую донорно-акцепторную модель за счет неподеленной электронной пары валентных электронов у элементов V-ой группы вместо старой умозрительной sp^5 -гибридной модели Музера и Пирсона, при которой на металлическом элементе должен был появляться отрицательный заряд.

С этих работ на кафедре физики твердого тела начинается «полупроводниковый период», но уже без М. А. Левитской, которая умерла 7 марта 1963 года, не дожив 3-х недель до своего 80-летия.

В 1967 году м. н. с. Э. П. Домашевская защищает кандидатскую диссертацию «Рентгеноспектральные исследования природы химической связи в п/п соединениях» (рис. 5) и продолжает изучать сложные по атомному составу

полупроводниковые соединения, совмещая исследования с преподавательской работой на кафедре ФТТ.

После смерти М. А. Левитской возглавлять кафедру ФТТ стал её ученик, бывший фронтовик, доцент Валерий Сергеевич Кавецкий, который одновременно был и деканом физического факультета, недавно ставшего самостоятельным факультетом, отделившись от математиков в составе физмата в 1959 году.

А далее, с начала 70-х годов, к активным исследованиям межатомного взаимодействия и электронного строения в полупроводниках привлекается новый метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Это было связано, прежде всего, с приобретением по инициативе Э. П. Домашевской уникального прибора – рентгеновского спектрометра-монокроматора, разработанного в Ленинградском университете А. П. Лукирским, сыном известного академика П. А. Лукирского, соратника и сотрудника А. Ф. Иоффе. Этот прибор (13-й по счету) был построен в Ленинграде на экспериментальном заводе НПО «Буревестник» под руководством его генераль-

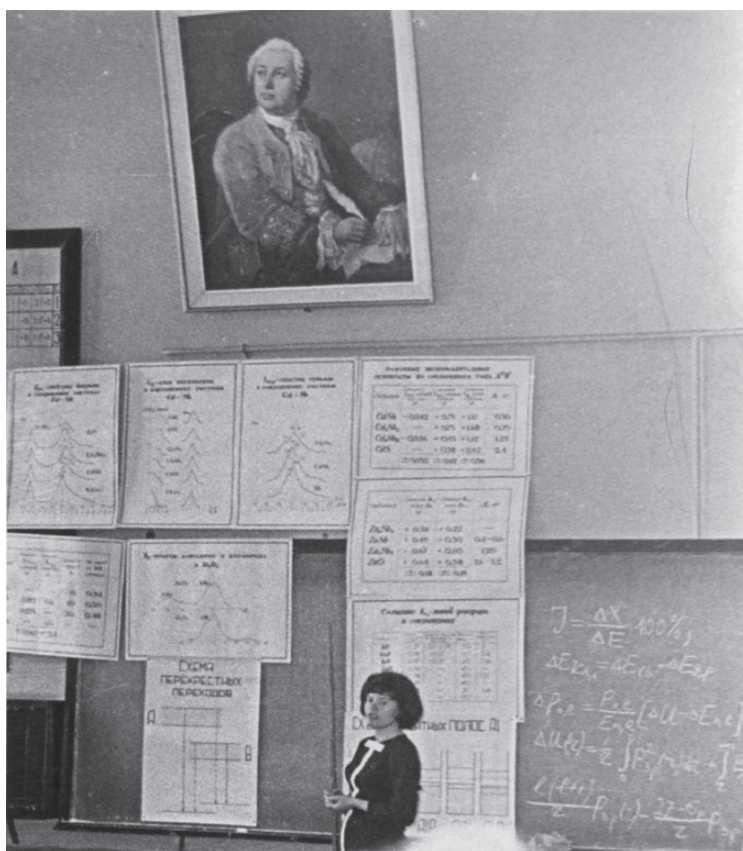


Рис. 5. Э. П. Домашевская защищает кандидатскую диссертацию в Ученом Совете физфака ВГУ в 1967 году

ного директора Н. И. Комяка. В Воронеже прибор постоянно совершенствовал в процессе работы ученик Э. П. Домашевской, ассистент В. А. Терехов (рис. 6), переводя его на безмасляные средства получения высокого вакуума, модернизируя средства регистрации и добившись лучшей в СССР чувствительности прибора.

Особенности нашего экспериментального подхода к определению природы межатомного взаимодействия в твердых телах состояли в комплексном использовании двух методов: рентгеновской спектроскопии (РС) и рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Такое сочетание методов создает уникальную возможность получить информацию о распределении как интегральной плотности состояний валентных электронов, отвечающих за химическую связь, так и локальной парциальной плотности состояний, дающей вклады в интегральную плотность состояний всех валентных электронов с различной симметрией состояний l атомов всех сортов a .

Распределение интенсивности в РС:

$$I(E_k) \sim \sum p_{l,l-1}(E_k) n_{n,l-1}^a(E_k) + p_{l,l+1}(E_k) n_{n,l+1}^a(E_k), \quad (1)$$

и распределение интенсивности в РЭС:

$$I(E_k) \sim \sum \sum c^a \sigma_{n,l}^a(E_k) n_{n,l}^a(E_k - h\nu - \phi_0), \quad (2)$$

где $n_{n,l}^a$ – локально-парциальная плотность состояний элемента сорта a с концентрацией c^a ; $p_{l,l+1}$ – множитель вероятности перехода; $\sigma_{n,l}^a$ – весовой множитель, имеющий смысл сечения фотоионизации.

Таким образом, рентгеноспектральные исследования мы выполняли на уникальном лабораторном приборе РСМ-500. В то время как рентгеноэлектронные спектры приходилось снимать в Москве, главным образом в лаборатории академика РАН В. И. Нефедова Института Общей и Неорганической Химии им. Н. С. Курнакова ИОНХ РАН СССР или в лаборатории профессора Ю. А. Тетерина в Курчатовском Институте Ядерной Физики. В этих центрах появились первые в СССР рентгеноэлектронные спектрометры фирм «Varian» и «Hewlett Packard».

Именно благодаря сочетанию двух методов – рентгеноэлектронного и рентгеноспектрального на многочисленных полупроводниковых двойных и тройных соединениях типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^V$, $A^I B^{VII}$, $A^{II}B^V$, $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^I B^{III}C^{VI}_2$ нами были экспериментально обнаружены и теоретически обоснованы неизвестные ранее закономерности взаимодействия d -электронов металлов с s,p -электронами других элементов, носящие резонансный характер и обусловленные взаимным

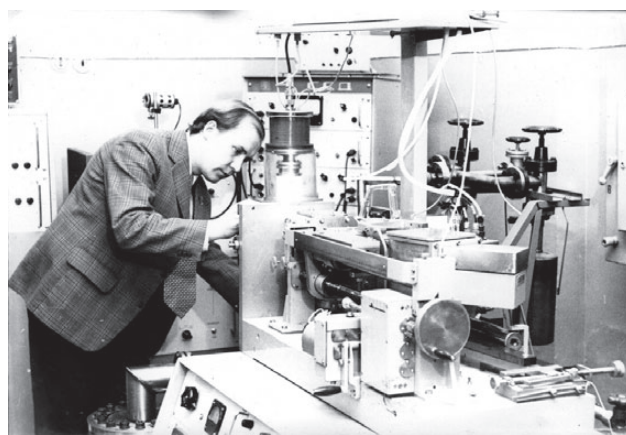


Рис. 6. Будущий профессор, ассистент В. А. Терехов получает первые результаты на новом рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 (1970 г.)

расположением взаимодействующих элементов, металлов и неметаллов, в периодической системе [11, 12]. Это взаимодействие фундаментального характера проявляется независимо от сложности состава и природы соединения или сплава и состоит либо в расщеплении s, p -зоны и выталкивании s, p – состояний из d -зоны при $Ed = Es, p$ ($d-s, p$ резонанс) [13], либо просто в отталкивании s, p – состояний d -электронами при $Ed \neq Es, p$ с одновременным появлением примеси s, p -состояний в d -зоне.

Для теоретического описания явления $d-s, p$ резонанса впервые в России Э. П. Домашевская со своими учениками О. В. Фарберовичем и С. И. Курганским (рис. 7), реализовали модифицированный метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), позволяющий рассчитывать зонный спектр соединений с d -металлами [14].

Таким образом, в 70-х годах на кафедре физики твердого тела ВГУ под руководством Э. П. Домашевской сформировалось уникальное научное направление, сочетающее в себе экспериментальные и вычислительные методы исследования атомного и электронного строения полупроводниковых материалов и природы межатомного взаимодействия в твердых телах и тонких пленках.

Итогом этого наиболее активного периода развития экспериментальных и теоретических исследований атомного и электронного строения полупроводниковых соединений различного типа стала успешная защита докторской диссертации Э. П. Домашевской на Ученом Совете Института Металлофизики НАН УССР в Киеве в



Рис. 7. Научные сотрудники О. В. Фарберович и С. И. Курганский за разработкой программного комплекса для расчётов электронной структуры полупроводниковых соединений модифицированным методом ортогонализированных плоских волн (МОПВ) (кафедра ФТТ)

1979 году «Природа межатомного взаимодействия и закономерности строения энергетического спектра валентных электронов в полупроводниках» [15] (рис. 8). Так через 16 лет после смерти М. А. Левитской на кафедре ФТТ появился доктор ф.-м. наук, и вскоре после утверждения ВАК докторской диссертации в 1980 году Э. П. Домашевская стала заведующей кафедрой ФТТ в должности профессора.

В 1978 году физический факультет отметил 95-летие со дня рождения М. А. Левитской. Президиум представляли и выступали с докладами все бывшие аспиранты Марии Афанасьевны, начиная с профессор Л. П. Рапопорта и заканчивая Э. П. Домашевской (рис. 9).

А через пять лет, в 1983 году, физфак широко отметил 100-летие со дня рождения М. А. Левитской не только памятной конференцией, но



Рис. 8. Э. П. Домашевская защищает докторскую диссертацию в Киеве в 1979 году

и большим культурным событием в честь выдающейся женщины-физика. Её верная ученица и наследница, профессор Э. П. Домашевская, уже в роли заведующей кафедрой ФТТ, разработала и утвердила на Ученом Совете физфака проект художественного оформления задней стены Большой физической аудитории имени профессора М. А. Левитской в виде настенной фресковой росписи, в центре которой Заслуженный художник РФ Утенков изобразил Марию Афанасьевну Левитскую в окружении учеников (рис. 10, 11).

Вслед за исследованием и открытием $d-s,p$ резонанса ученик Э. П. Домашевской, О. В. Фарберович, детально исследовал и обобщил резонансный характер $f-s,p$ -взаимодействия f -электронов редкоземельных металлов с s,p -электронами неметаллов. В его работах был предложен подход на основе теории функционала плотности, позволяющий в единой схеме учитывать одновременно как зонный характер состояний f -электронов, так и их сильную локализацию.

В рамках такого универсального подхода были реализованы несколько основных мощных

методов расчета зонной структуры, различающихся типом эффективного потенциала: метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод функций Грина (ФГ), метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), модифицированный метод ОПВ (МОПВ), который трактовали как объединение методов ОПВ и ЛКАО. В результате совместной работы с профессором К. А. Кикоиным (Институт атомной энергии имени И. В. Курчатова) была создана теория смешанной валентности редкоземельных соединений.

На основе этих теоретических исследований в области мультиплетной структуры О. В. Фарберович защитил в 1985 году докторскую диссертацию [16] в институте стали и сплавов (Москва) на кафедре лауреата Нобелевской премии А. А. Абрикосова при поддержке лауреата Нобелевской премии В. Л. Гинзбурга, став одним из самых молодых докторов физико-математических наук Воронежского государственного университета.

Дальнейшее развитие исследований на кафедре ФТТ было связано с зарождением и раз-



Рис. 9. 95-летие со дня рождения М. А. Левитской. В президиуме слева направо: профессор П. В. Черпаков, доцент Э. П. Домашевская, доцент А. Н. Латышев, доцент В. С. Кавецкий (декан физфака), доцент А. М. Мелёшина, профессор Л. П. Рапопорт и доцент Н. А. Игнатъев



Рис. 10. Заслуженный художник РФ Утенков представляет коллективу кафедры ФТТ авторскую фреску на стене Большой физической аудитории им. профессора М. А. Левитской, написанной к 100-летию её рождения в 1983 году

витиём новой межатраслевой науки, технологии и техники – микроэлектроники. В первой половине прошлого столетия в Воронеже был создан Воронежский завод полупроводников (ВЗПП), на базе которого при активном участии выпускников физфака ВГУ вскоре был создан гигант электронной промышленности – научно-производственное объединение НПО «Электроника». Кафедры ВГУ: электроники (заведующий кафедрой доцент Н. В. Котосонов), физики полупроводников (заведующий кафедрой профессор Н. Г. Нифонтов, а затем профессор В. Ф. Сынов), физики твердого тела (заведующие кафедрой доцент В. С. Кавецкий, доцент Н. А. Игнатьев, профессор Э. П. Домашевская), неорганической химии (заведующий кафедрой профессор Я. А. Угай) стали сотрудничать с НПО «Электроника» и готовить кадры для этой бурно развивающейся от-

расли по новым специальностям, в том числе по специальности 200.200 – микроэлектроника и полупроводниковые приборы и 200.300 – полупроводниковые материалы.

Новые требования времени и научно-технического прогресса переместили центр тяжести исследований с объемных полупроводниковых кристаллов и материалов в область планарных технологий – тонких пленок и тонкопленочных гетероструктур металл-полупроводник (МП) и металл-диэлектрик-полупроводник (МДП).

К этому времени (начало 70-х годов) относится получение выдающегося результата на приборе РСМ-500 – обнаружение в спектре парциальной плотности состояний монокристаллов кремния d-образных локализованных максимумов в запрещенной зоне, обусловленных наличием донорных примесей с концентрацией около 10^{-4} ат. %.



Рис. 11. Ученица и наследница М. А. Левитской-профессор Э. П. Домашевская, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур ВГУ (1980–2020) читает лекцию в Большой физической аудитории им. профессора М. А. Левитской на фоне настенной фрески с её изображением среди учеников

Только через десять лет эти результаты были воспроизведены в США, и то лишь с использованием синхротронного излучения. С этого времени на кафедре стала развиваться физика локализованных состояний, которые играют определяющую роль в электрофизических и оптических свойствах сильнолегированных и разупорядоченных полупроводников. Развиваемый подход стал успешно использоваться нами при исследовании полной локальной и парциальной плотностей состояния атомов в разупорядоченных конденсированных средах: от сильнолегированных до аморфных полупроводников и диэлектриков. Особое место уделялось исследованию локализо-

ванных состояний в запрещенной зоне, дающих прямую информацию о природе и количестве дефектов в реальных материалах: сильнолегированных, ионноимплантированных полупроводниках, гидрированном аморфном кремнии и других материалах и гетероструктурах. Успешное развитие этого направления нашло отражение, прежде всего, в содержании докторской диссертации Терехова Владимира Андреевича «Локальная плотность электронных состояний в неупорядоченных полупроводниках» (1994 г.) [17].

Разработанные в рамках этих исследований методики успешно использовались для анализа тонкопленочных систем, покрытий и композитов в рамках сотрудничества с промышленными партнерами ОАО НИИЭТ, ВЗПП «Микрон», ВЗПП «Сборка», ОАО «РИФ» и нашли отражение в последующих докторских диссертациях Юркова Ю. А. «Электронное строение и физические свойства тонких пленок металл-кремний» (2000 г.) [18], Турищева С. Ю. «Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений» (2014 г.) [19] и Леньшина А. С. «Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе пористого кремния» (2021 г.) [20].

Нанопизика на кафедре ФТТНС

Кафедра физики твердого тела ВГУ с 2007 года стала называться кафедрой физики твердого тела и наноструктур (ФТТНС), уже имея значительные научные достижения в области исследования наноструктур и наноматериалов. Наноэлектроника зарождалась по мере развития микроэлектроники, и кафедра ФТТ принимала участие в этом процессе.

Переход к сверхбольшим интегральным схемам (ССБИС) и гигантская плотность упаковки активных элементов на единицу площади кристалла подложки стремительно диктовали новые требования к сверхмалым размерам элементов этих схем. В ходе развития новых технологий происходил постепенный переход от микронного масштабирования (10^{-6} м) к нанометровому диапазону (10^{-9} м) изготовления активных элементов микросхем и разработке новых нанотехнологий. В новых искусственных материалах: сверхрешетках, квантовых проводах и квантовых точках – были обнаружены новые «квантовые» физические свойства – квантовый эффект Холла, квантовая электропроводность и т. д. Кафедре физики твердого тела не пришлось кардинально перестраиваться, потому что мы всег-

да использовали методы нанофизики: дифракцию и интерференцию электронов и квантов на атомных плоскостях кристалла, расположенных на субнанометровых, ангстремных расстояниях ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ нм}$). Но самое главное, глубина информативного слоя в нашем уникальном методе ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, лимитируемая глубиной выхода рентгеновского характеристического излучения большой длины волны $\sim 10 \text{ нм}$, также составляет $\sim 10\text{--}100 \text{ нм}$.

Следует, однако, заметить, что экспериментально мы получаем усредненную информацию от всего нанослоя, имеющего толщину в несколько десятков элементарных ячеек. А вот теоретически удалось расчленить даже одну элементарную ячейку на отдельные слои и изучить особенности основных свойств такого модельного объекта в сравнении с реальным материалом. Такой подход был реализован в работах С. И. Курганского, который в концептуальном приближении функционала локальной плотности в рамках вычислительной схемы пленочного метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ПлЛППВ) создал единую методику расчета электронной зонной структуры, рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров тонких пленок субнанометровой толщины. Он показал, что структура валентной зоны в металлооксидных пленках высокотемпературных сверхпроводниках типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ определяется взаимодействием d -электронов меди с p -электронами кислорода, которое хорошо описывается моделью d - s,p резонанса. При этом вследствие особенностей кристаллического строения элементарной ячейки этих соединений и изолированности ее купратных слоев друг от друга слоями Ba-O , эта модель работает раздельно в каждом купратном слое со стехиометрией CuO и CuO_2 . Докторскую диссертацию «Электронная структура тонких пленок сложных металлооксидов» С. И. Курганский защитил в 1996 году [21].

В дальнейшем круг методов и исследуемых наносистем расширился. Методом присоединенных цилиндрических волн (ПЦВ) было изучено электронное строение одномерных наносистем – одностенных углеродных и кремниевых нанотрубок. Затем проведено исследование атомного и электронного строения ряда нольмерных наносистем – кластеров металл – кремний и металл – германий, содержащих один атом переходного металла (Sc , Ti , V , Cr , Y , Zr , Nb , Mo) и до двадцати атомов кремния или германия [22]. Экспериментально электронная структура этих кла-

стеров значительно позднее была исследована методом фотоэлектронной спектроскопии. Сопоставление рассчитанных плотностей состояний с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показало, что форма плотности состояний основного изомера с наибольшей энергией связи близка к экспериментальному спектру.

Также среди первых шагов в направлении теоретического исследования нольмерных наносистем стало исследование малых металлических частиц (ММЧ) размерами несколько сот нанометров. Для изучения спектральных характеристик ММЧ профессор О. В. Фарберович с аспиранткой Ларисой Куркиной развили на кафедре ФТТ метод зависящего от времени функционала плотности, на основе которого была проделана серия уникальных работ по исследованию природы оптических спектров в ММЧ. Л. И. Куркина успешно защитила сначала кандидатскую, а затем и докторскую диссертацию «Электронные свойства кластеров s , p - и $3d$ -металлов» в 1997 году [23], став в 31-летнем возрасте самым молодым доктором ф.-м. наук на физическом факультете.

Также в рамках метода функционала локальной спиновой плотности, но с использованием модели «атом в желе», были проведены расчеты кластеров Al и Fe различного размера, содержащих до 130 атомов, которые обнаружили немонотонное изменение электронной структуры при увеличении размера кластера и немонотонную размерную зависимость потенциала ионизации и магнитного момента. Было показано, что в агрегатах, содержащих до нескольких десятков и даже сотен атомов, ярко проявляются квантово-размерные эффекты, которые, в основном, и обуславливают уникальные свойства кластеров.

В 1999 году на расширенном заседании Ученого Совета и Научно-технического совета ВГУ в числе 11-ти ведущих научных школ ВГУ была утверждена НАУЧНАЯ ШКОЛА Домашевской Эвелины Павловны в области электронного строения твердого тела [24] с вручением СВИДЕТЕЛЬСТВА (рис. 12) и ПАМЯТНОЙ МЕДАЛИ ВГУ.

В экспериментальной части работ развитие нанофизики и нанотехнологии продолжилось разработкой технологии изготовления и исследованием оптических и электрических свойств пористого кремния ($por\text{-Si}$), которые коренным образом отличаются от свойств монокристаллического кремния, так как $por\text{-Si}$ является типичным наноматериалом. Прежде всего, он прекрасно люминесцирует в видимой области, изменяя цвета люминесценции от красного до зелено-го-



Рис. 12. Свидетельство об утверждении Ученым советом и НТС ВГУ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДОМАШЕВСКОЙ Э. П. с вручением ПАМЯТНОЙ МЕДАЛИ ВГУ

любого в зависимости от размера пор и, следовательно, от размеров нанокристаллов *por-Si*, покрытых нанослоями оксидных и аморфных фаз. Для определения сложного фазового состава этого наноматериала методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии был разработан алгоритм и создана специальная компьютерная программа для определения компонентного состава сложных многофазных систем, включающих аморфные фазы [25]. Существенная часть этих разработок легла в основу кандидатской, а затем и докторской Леньшина А. С. (2021 г.) «Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе пористого кремния» [20].

Переход к использованию низкоразмерных систем в микроэлектронике и физике конденсированного состояния повлек за собой интенсивное развитие технологий композитных наноматериалов, среди которых особый интерес представляют гранулированные композиты металл-диэлектрик с размерами металлических частиц порядка 10–100 нм, и обладающих уникальными нелинейными электрическими и магнитными свойствами. Развитие науки и технологий нанокompозитов привело к масштабным исследованиям материалов ферромагнетик-диамагнетик

из-за открытия в них туннельного магнетосопротивления (ТМС), аналога гигантского магнетосопротивления (ГМС), различающихся механизмами переноса носителей заряда и спина.

Большое число работ по исследованию ГМС было опубликовано после открытия в 1988 году Альбертом Фертом и Петером Грюнбергом данного эффекта и присуждения авторам Нобелевской премии в 2007 году. В результате получили развитие технологии магнитомягких и магнитотвердых материалов для СВЧ-электроники, радиоэлектроники, магнитных датчиков, банковских карт и др.

Примерно в этот период времени наши коллеги из Воронежского государственного технического университета разработали оригинальные магнетронные технологии получения пленочных нанокompозитов металл-диэлектрик и металл-полупроводник разнообразного переменного состава и исследовали их электромагнитные свойства. Результаты этих исследований были обобщены в коллективной монографии «Нелинейные явления в нано и микрогетерогенных системах» С. А. Гриднева, Ю. Е. Калинина, А. В. Ситникова, О. В. Стогней, изданной в 2012 году [26].

Одновременно на кафедре ФТТНС ВГУ под руководством профессора Э. П. Домашевской

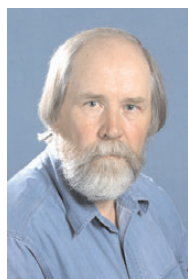
стали изучать на синтезированных в ВГТУ образцах влияние атомного состава, атомного строения и вклада от разных компонент нанокompозита на его нелинейные электромагнитные свойства. Результаты этих исследований были обобщены в кандидатских диссертациях аспирантов Сторожилова С. А. «Атомное и электронное строение нанокompозитов металл-диэлектрик $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ » (2008 г.), Буйлова Н. С. «Атомное и электронное строение многослойных наноструктур с металлокомпозитными слоями и немагнитными прослойками» (2020 г.), Ивкова С. А. «Особенности структурных и транспортных свойств нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ »

(2022 г.) и Пешкова Я. А. «Фазовый состав, электронное строение и электротранспортные свойства многослойных наноструктур на основе CoFeB и CoFeZr» (2024 г.). Таким образом, начиная с конца 70-х годов 20-го века и до настоящего времени, в научной школе физики твердого тела и наноструктур было подготовлено 15 докторов физико-математических наук и более 60-ти кандидатов наук (рис. 13).

В 2012 году Домашевская Эвелина Павловна была награждена Грамотой Премьер-министра Российской Федерации Владимира Владимировича Путина «За оказанную поддержку на выборах президента Российской Федерации в марте 2012 г., огромный вклад в развитие нанотехнологий и фи-



Фарберович О. В.
1985



Терехов В. А.
1994



Курганский С. И.
1996



Куркина Л. И.
1996



Стрыгин В. Д.
1996



Кукуев В. И.
1996



Юраков Ю. А.
2000



Кузьменко Р. В.
2002



Горбунов В. А.
2003



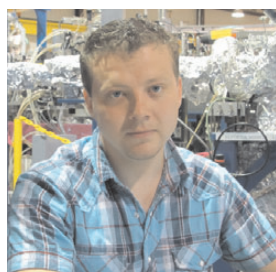
Рембеца Е. С.
2007



Тутов Е. А.
2009



Рябцев С. В.
2011
Директор НИИФ



Середин П. В.
2012
Зав. каф. ФТТНС



Турищев С. Ю.
2014
Зав. каф.
общей физики



Леньшин А. С.
2021

Рис. 13. Доктора физико-математических наук в научной школе физики твердого тела и наноструктур ВГТУ

зики твердого тела на территории Российской Федерации и в связи с празднованием дня рождения».

Синхротронные исследования наноматериалов

История синхротронных исследований (СИ) в ВГУ связана с сотрудничеством кафедры физики ФТТ с немецкими учеными из университета г. Лейпцига (ГДР) во второй половине XX века. Первая работа м. н. с. Э. П. Домашевской (в соавторстве с Я. А. Угаем) была опубликована в 1965 году в Трудах Лейпцигского университета по результатам заочного участия в работе I международной конференции по рентгеновской спектроскопии 1964 года под председательством профессора Армина Майзеля.

Спустя 20 лет, в 1984 году профессор Э. П. Домашевская, уже заведующая кафедрой ФТТ, приняла участие в Юбилейной Международной конференции (20 лет) по рентгеновским и внутриоболочечным процессам в атомах, молекулах и твердых телах, которую организовал тот же профессор Лейпцигского университета Армин Майзель и сопредседателем которой был Нобелевский лауреат Кай Зигбан, создатель и разработчик электронной спектроскопии в старейшем университете Европы г. Уппсала (Швеция). В работе этой конференции принимали участие многие выдающиеся ученые из разных стран, среди которых одну из самых больших делега-

ций представляли ученые из Швеции. От СССР принимали участие известные в мире ученые в области рентгеновской и электронной спектроскопии, профессора Игорь Борисович Боровский (г. Москва), Михаил Арнольдович Блохин (г. Ростов-на-Дону), академик АН УССР Владимир Владимирович Немошкаленко (г. Киев), профессора Вадим Иванович Нефёдов (г. Москва), Татьяна Михайловна Зимкина (г. Ленинград), Мирон Янкелевич Амусья (г. Ленинград), Виктор Александрович Трапезников (г. Ижевск), Игорь Яковлевич Никифоров (г. Ростов-на-Дону), Владимир Филиппович Демехин (г. Ростов-на-Дону), Эвелина Павловна Домашевская (г. Воронеж), Эрнст Загидович Кумаев (г. Свердловск), Лев Николаевич Мазалов (г. Новосибирск), Март Эланго (г. Тарту). На этой конференции Э. П. Домашевская прочитала на английском языке доклад «*d-s, p* and *f-p* resonances in compounds» [27]. Затем она участвовала в подобных конференциях в г. Беркли (США) в 1990 году, в Риме (Италия) в 1996 году, в Токио (Япония) в 1998 году, в Упсале (Швеция) в 2003 году (рис. 14), в Берлине (Германия) в 2007 году.

В 1996 году по инициативе Э. П. Домашевской в Воронеже был организован 1-й Российско-Германский семинар, посвященный 100-летию со дня открытия Рентгеном X-лучей. Следующий 2-ой Рентгеновский Семинар прошел в Берлине в 1997, а третий – в Екатеринбурге в 1999 году. И



Рис. 14. Э. П. Домашевская среди участников 9-й Международной конференции по электронной спектроскопии в Нобелевском зале старейшего университета в г. Уппсала (Швеция, 2003)

в ноябре 2001 года в результате тесного сотрудничества с немецкими коллегами и, во многом, благодаря научно-организационным усилиям двух известных в мире женщин-физиков Санкт-Петербургского университета, профессором Татьяны Михайловны Зимкиной и Веры Константиновны Адамчук, в Берлине был открыт Российско-Германский канал и Лаборатория совместно-

го пользования на новом синхротроне последнего поколения BESSY II (рис. 15), в программу исследования которых был включен первый проект от ВГУ 2002 года «Исследование особенностей электронного строения и природы фотолюминесценции в пористых материалах и материалах, содержащих квантовые точки, прямозонных и непрямозонных полупроводников (Si, GaP, InP, GaAs)».



Рис. 15. Открытие Российско-Германского канала и Совместной лаборатории на Берлинском Синхротроне BESSY II в ноябре 2001 года

С тех пор было выполнено несколько десятков проектов по исследованию наноматериалов, наноструктур и нанокомпозитов с различными функциональными свойствами: люминесцентными, газочувствительными и магнитными, с использованием синхротронного излучения BESSY II, результаты которых докладываются на различных международных конференциях. А выпускник кафедры ФТТ Руслан Овсянников, бывший дипломник профессора Э. П. Домашевской и аспирант профессора Эберхардта (Технический Университет г. Берлина) в настоящее время работает ведущим научным сотрудником на Берлинском синхротроне BESSY II.

С использованием СИ были впервые обнаружены необычные эффекты взаимодействия сложных наносистем на основе кремния с электромагнитным излучением нанометровых длин волн (синхротронное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона) в результате интерференции и дифракции падающего и отраженного излучений от нанокристаллов кремния или границ раздела многослойных структур. Мы назвали этот новый эффект «эффектом обращенной интенсивности». Такие эффекты проявляются на краях поглощения кремния, полученных на синхротронном излучении с длиной волны, соизмеримой с размерами нанокристаллов или толщиной нанослоев.

Затем была обнаружена предкраевая интерференция синхротронного излучения от на-

нослоев «растянутого» кремния определенной толщины в структурах «кремний на изоляторе». Все эти новые обнаруженные эффекты легли в основу докторской диссертации (2014) молодого ученого, ныне заведующего кафедрой общей физики на физфаке ВГУ, Сергея Юрьевича Турищева [19], возглавляющего группу воронежских синхротронщиков, в состав которой входят магистранты, аспиранты и молодые сотрудники физфака (рис. 16).

Наноразмерные монокристаллы оксидных материалов

Системы и устройства, созданные на основе наноматериалов, всё чаще используются в различных областях современной техники и технологий. Характеристики таких систем кардинальным образом отличаются от показателей аналогов, созданных по традиционным технологиям. Одним из примеров таких материалов являются оксидные нанонити. Уникальные физические свойства нанонитей определяются несколькими факторами: наномасштабом кристаллитов; монокристаллическим строением с малой степенью дефектности; чрезвычайно выраженной анизотропией нанокристаллов.

Начиная с 2000-х годов, на кафедре ФТТ в группе с. н. с. С. В. Рябцева стало развиваться новое направление, связанное с физико-химическими исследованиями нитевидных наноматериалов. С использованием газотранспортно-

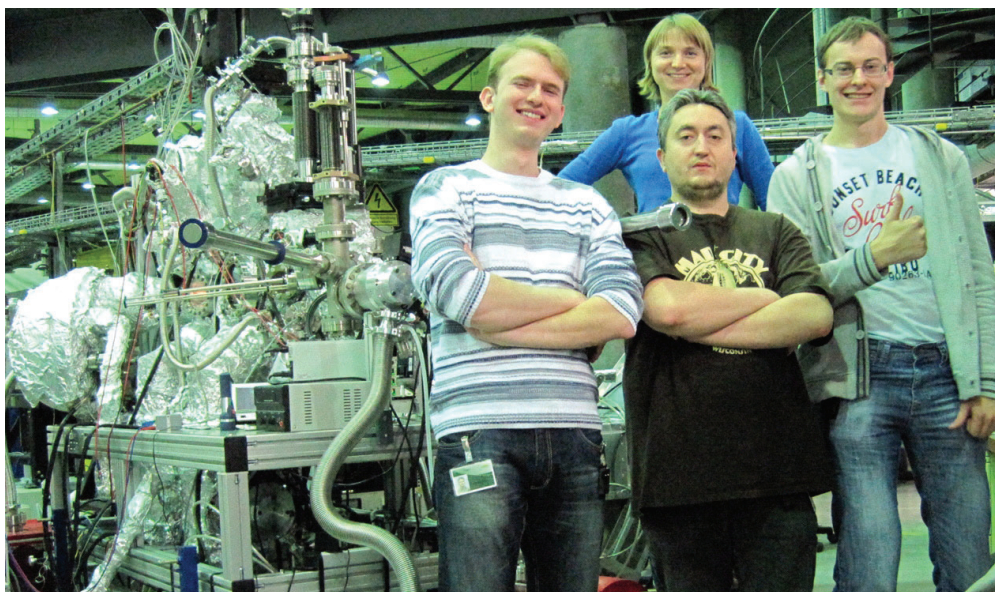


Рис. 16. Группа молодых ученых кафедры ФТТНС во главе с С. Ю. Турищевым на синхротроне BESSY II в Берлине в 2014 году: (слева направо) Дмитрий Нестеров, Сергей Турищев, Дмитрий Спирин и Ольга Чувенкова

го метода были синтезированы и исследованы нитевидные нанокристаллы оксидных широкозонных полупроводников SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и некоторых других [28]. Изменяя параметры газотранспортного синтеза, можно получать разнообразные кристаллические формы оксидных материалов (рис. 17).

Полученные наноматериалы проявляют высочайшую чувствительность к адсорбции целого ряда газов. На их основе были разработаны высококачественные полупроводниковые газовые сенсоры [29]. Объединение нескольких сенсоров (рецепторов) с различной селективностью в общее устройство с соответствующей обработкой данных позволило создать лабораторный макет прибора, так называемый «электронный нос», который, в определенном смысле, является аналогом человеческого органа обоняния.

Итогом интенсивного развития нанотехнологий в лаборатории «Электронное строение твердого тела и наноструктур» стала успешная защита нескольких кандидатских, а затем и докторской диссертации С. В. Рябцевым «Электрические и оптические свойства различных наноструктур оксида олова» в 2011 году [30].

Наногетероструктуры на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и Совместная лаборатория с ФТИ им А. Ф. Иоффе РАН

Квантово-размерные гетероструктуры $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ неизменно привлекают серьезное внимание исследователей и технологов. Все исследуемые нами наногетероструктуры на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ формируются в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН коллективом учеников лауреата Нобелевской премии Жореса Ивановича Алфёрова, с которым кафедра физики твердого тела имеет многолетние тесные научные контакты [31]. Особенно перспективным оказалось образование самоорганизующихся низкоразмерных полупроводниковых слоев на монокристаллах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ из-за возможности получения пространственного (3D) ограничения электронов в устойчивых (без дислокаций) кластерах, проводимости и высокой эффективности излучения благодаря малой плотности дефектов. С использованием СИ мы впервые получили спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области главного края поглощения фосфора $\text{PL}_{2,3}$, отражающие локальную плотность состояний в зоне проводимости в наноструктурах с квантовыми точками InP , вы-

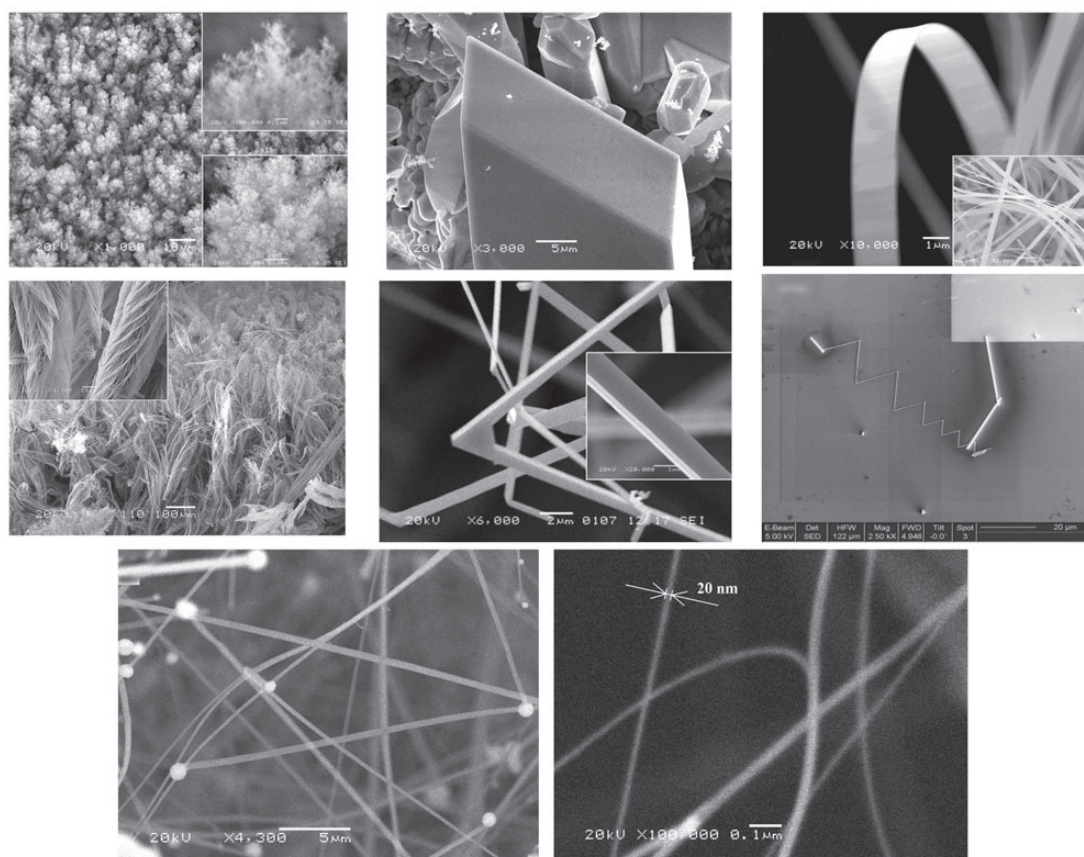


Рис. 17. Различные формы нанокристаллов SnO_2 , полученных газотранспортным синтезом

ращенными на GaAs <100> методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, и в пористых слоях InP, полученных анодным импульсным электрохимическим травлением монокристаллических пластин InP <100> [32].

В 2008 году на Международной конференции по гетероструктурам, посвященной 90-летию ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН под председательством академика Ж. И. Алферова, Домашевская Э. П. выступила с пленарным докладом по результатам совместных исследований ВГУ и ФТИ РАН «Диагностика наногетероструктур с помощью XANES и XRD» (рис. 18).

Одновременно с этими исследованиями группа аспирантов во главе с П. В. Серединым, работая над проблемой согласования параметров кристаллических решеток в полупроводниковых гетероструктурах, показала, что в результате рас-

падов эпитаксиальных твердых растворов трехкомпонентных ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), четырехкомпонентных ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$), и даже пятикомпонентных $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ [33], могут самопроизвольно возникать наноструктуры, представляющие сверхструктурные фазы упорядочения с образованием доменной структуры.

В 2012 году П. В. Середин защитил докторскую диссертацию «Субструктура и оптические свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе A3B5» [34]) и стал в возрасте 32-х лет одним из самых молодых докторов ф.-м. наук физического факультета ВГУ. Результаты докторской диссертации П. В. Середина легли в основу его монографии «Новые физические явления в гетероструктурах на основе полупроводников A3B5. Перспективные подходы к созданию оптоэлектроники будущего», вышедшей в Москве



Рис. 18. Международная конференция по гетероструктурам в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН под председательством академика Ж. И. Алферова

в 2015 году [35]. В книге описано новое физическое явление в полупроводниковых гетероструктурах — спонтанное возникновение периодически упорядоченных структур на поверхности и в эпитаксиальных пленках полупроводников A^3B^5 . Излагаются закономерности явления возникновения сверхструктурных фаз упорядочения, позволяющего получать включения узкозонных полупроводников в широкозонной матрице, тем самым создавая основу для новой технологии получения упорядоченных массивов неоднородностей — базы для опто- и микроэлектроники нового поколения.

В 2014 году была официально оформлена *Совместная лаборатория физики наногетероструктур и полупроводниковых материалов (ВГУ-ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН)* в форме консорциума между Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Воронежский государственный университет» и Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН». Участниками консорциума являются кафедра «Физики твердого тела и наноструктур» ВГУ и лаборатория «Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей» ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Заведующими Совместной лаборатории со стороны ВГУ был назначен молодой доктор наук Павел Владимирович Середин,

а со стороны ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН — бывший выпускник кафедры ФТТ ВГУ, ныне ведущий научный сотрудник, доктор наук, Лауреат Всесоюзной премии Ленинского комсомола Иван Никитич Арсентьев.

Научные направления, развиваемые в Совместной лаборатории ВГУ–ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН:

- фундаментальное исследование особенностей атомного и электронного строения, оптических и электрофизических свойств полупроводниковых гетероструктур на основе A^3B^5 ;
- моделирование физических процессов в полупроводниковой технологии;
- диагностика низкоразмерных и квантово-размерных систем дифрактометрическими и спектроскопическими методами;
- разработка фундаментальных основ создания новых биоактивных материалов, совпадающих по составу, морфологическим и физико-химическим свойствам с зубной и костной тканью человека;
- исследования обменных процессов в твердых тканях человеческого зуба.

Некоторые из проектов, реализованных в Совместной лаборатории:

1. Проект № 3.130.2014/К, на тему: «Развитие физико-технологических подходов формирования и диагностика эпитаксиальных интегрированных $A^{III}B^V/Si$ гетероструктур», выполняемой



Рис. 19. Э. П. Домашевская и П. В. Середин в Совместной лаборатории ВГУ – ФТИ РАН в 2019 г. (главный корпус ВГУ, Университетская пл., 1)

в рамках Проектной части государственного задания ВУЗам РФ 2014–2016 (руководитель Середин П. В.) (2014–2016).

2. Грант РФФИ 16-32-50003 мол_нр «Исследования основных возможностей управляемой самоорганизации, самосборки и сверхструктурирования в эпитаксиальных твердых растворах полупроводников A^3B^5 и их интеграции с кремниевой технологией» (руководитель Середин П. В.) (2016).

3. Грант Президента РФ МД-188.2017.2 по государственной поддержке научных исследований молодых российских ученых-докторов наук «Эпитаксиальные гетероструктуры $A^3B^5/por-Si$ с высокими функциональными свойствами: развитие технологии получения и фундаментальные исследования» (руководитель Середин П. В.) (2017–2018).

4. Грант РФФИ 19-72-10007 «Исследование особенностей формирования гибридных полупроводниковых наногетероструктур пониженной размерности на пористом кремнии» (руководитель Леньшин А. С.) (2019–2021).

5. Грант РФФИ 16-15-00003-П «Разработка эффективных методов превентивной стоматологической помощи за счет нормализации обменных процессов в твердых тканях человеческого зуба *in vivo* с использованием биомиметических материалов, обладающих высоким реминерализационным потенциалом» - продление (руководитель Середин П. В.) (2019–2020).

6. Грант РФФИ 17-75-10046 «Разработка основ прецизионной диагностики кариеса зубов разного уровня формирования на основе фундаментальных исследований биогенных образцов и биомиметических модельных сред» (руководитель Голощапов Д. Л.) (2017–2019).

7. Грант РФФИ 25-22-00292 «Особенности строения, сорбционных и люминесцентных свойств гибридной системы ядро-оболочка на основе пористого кремния для адресной доставки лекарственных препаратов» (руководитель Э. П. Домашевская) (2025).

В 2020 году Заслуженный деятель науки, профессор Эвелина Павловна Домашевская передала пост заведующего кафедрой физики твердого тела и наноструктур доктору ф.-м. наук, доценту Павлу Владимировичу Середину, Лауреату нескольких Грантов Президента и Российского научного фонда.

Так продолжают развиваться многочисленные направления научной школы ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И НАНОСТРУКТУР в Воронеж-

ском государственном университете, известной далеко за пределами России, основы которой были заложены 90 лет тому назад выдающейся женщиной-физиком, профессором Марией Афанасьевной Левитской, возглавлявшей кафедру ФТТ ВГУ более 25-ти лет, и продолжены профессором Эвелиной Павловной Домашевской с учениками, возглавлявшей кафедру ФТТНС ВГУ около 40 лет.

Список литературы

1. Храмов. Ю. А. *Физики. Биографический справочник*. М.: Наука; 1983. 398 с.
2. Кесслер И. И. *Повесть о влюблённых*. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета; 2003. 160 с.
3. *Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России* / под ред. Домашевской Э. П. Воронеж: Издательский дом ВГУ; 2015. 330 с.
4. *Физический факультет Воронежского государственного университета* / под ред. Овчинникова О. В., Бобрешова А. Н., Домашевской Э. П. Воронеж: Издательский дом ВГУ. 2021. 275 с.
5. Овчинников О. В., Латышев А. Н., Смирнов М. С. К 100-летию открытия субмиллиметровых электромагнитных волн. *Успехи физических наук*. 2024;194(9): 1007–1015. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.07.039724>
6. Левитская М. А. *Инфракрасные лучи*. М.-Л.: АН СССР; 1935. 136 с.
7. Иоффе А. Ф., Кирпичева М. В., Левитская М. А. Деформация и прочность кристаллов. *Успехи физических наук*. 1967;93(2): 303–314. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0093.196710e.0303>
8. Горюнова Н. А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Советское Радио; 1968. 267 с.
9. Завалишин Е. И., Алейникова К. Б., Работкина Н. С., Арсенов А. В. Кристаллическая структура Cd_7P_{10} . *Журнал структурной химии*. 1979;20(1): 146–148. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49601949>
10. Domashevskaya E. P., Ugai Y. A. X-ray spectrographic investigations into the nature of the chemical bond in semiconducting aluminum compounds. *Soviet Physics Journal*. 1965;8(6): 51–53. <https://doi.org/10.1007/BF00818404>
11. Nefedov V. I., Salyn Y. V., Domashevskaya E. P., Ugai Y. A., Terekhov V. A. A study by XPS and XRS of the participation in chemical bonding of The 3d electrons of copper, zinc and gallium. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1975;6(3): 231–238. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)80018-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(75)80018-1)
12. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Marshakova L. N., Ugai Y. A., Nefedov V. I., Sergushin N. P. Participation of d-electrons of metals of groups I, II, and III in chemical bonding with sulphur. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1976;9(3): 261–267. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80045-x](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80045-x)
13. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A. d-s, p resonance and electronic structure of compounds, alloys, and solid solutions. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 1981;105(1): 121–127. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221050113>

14. Farberovich O. V., Kurganskii S. I., Domashevskaya E. P. Problems of the opw method. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 1979;94(1): 51–62. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220940105>
15. Домашевская Э. П. *Природа межатомного взаимодействия и закономерности строения энергетического спектра валентных электронов в полупроводниках*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Киев: 1979. 40 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_007745826/
16. Фарберович О. В. *Электронная структура и физические свойства соединений d- и f-металлов*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. М.: 1984. 38 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_004031164/
17. Терехов В. А. *Локальная плотность электронных состояний в неупорядоченных полупроводниках*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж: 1994. 31 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_000045115/
18. Юраков Ю. А. *Электронное строение и физические свойства тонких пленок металл-кремний*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж: 2000. 33 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_003203397/
19. Турищев С. Ю. *Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж: 2014. 32 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005547670/
20. Леньшин А. С. *Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе пористого кремния*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж: 2020. 32 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_010256759/
21. Курганский С. И. *Электронная структура тонких пленок сложных металл-оксидов*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж: 1996. 32 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_000142682/
22. Борщ Н. А. *Атомная и электронная структура наноструктур на основе кремния*. Автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук. Воронеж: 2005. 16 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_003040792/
23. Куркина Л. И. *Электронные свойства кластеров s, p- и 3d-металлов*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. М.: 1997. 37 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_000142345/
24. *Ведущие научные школы: справочно-информационные материалы*. Отв. редактор А. С. Сидоркин. Воронеж: Воронежский государственный университет. 2001. 172 с.
25. Мануковский Э. Ю., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Терехов В. А. Использование метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии для анализа состава поверхностных слоев пористого кремния. *Химическая физика и мезоскопия*. 2001;3(1): 104–105. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44459077>
26. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О. В. *Нелинейные явления в нано и микрогетерогенных системах*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2012. 352 с.
27. Domashevskaya E. P. *d-s, p and f-p resonances in compounds. X international conference on X-ray and inner-shell processes in atoms, molecules and solids. Aug. 20–24, 1984.-Leipzig: 1984. Part 1: 115–116.*
28. Domashevskaya E. P., Hadia N. M. A., Ryabtsev S. V., Seredin P. V. Structure and photoluminescence properties of SnO₂ nanowires synthesized from SnO powder *Condensed Matter and Interphases*. 2009;11(1): 5–9. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13084940>
29. Шапошник А. В., Звягин А. А., Юкиш В. А., Рябцев С. В., Домашевская Э. П. *Способ селективного определения ацетона в воздухе*. Патент РФ: № RU 2377551 C2. Оpubл. 27.12.2009. Заявка № 2007145706/28 от 10.12.2007. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2377551C2.pdf>
30. Рябцев С. В. *Электрофизические и оптические свойства различных наноструктур оксида олова*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронежский государственный университет. Воронеж. 2011. 32 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_004857465/
31. Домашевская Э. П. К 90-летию Лауреата Нобелевской премии академика Жореса Ивановича Алферова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 135–143. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42883105>
32. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Кашкаров В. М., ... Алфёров Ж. И. Синхротронные исследования энергетического спектра электронов в наноструктурах на основе A^{III}B^V. *Физика и техника полупроводников*. 2003;37(8): 1017–1022. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rcyzxd>
33. Терновоя В. Е. *Структурные и оптические характеристики эпитаксиальных пятикомпонентных твердых растворов в гетероструктурах на A3B5*. Автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук. Воронеж. 2013. 16 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005537826/
34. Середин П. В. *Субструктура и оптические свойства эпитаксиальных гетероструктур на основе A3B5*. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. Воронеж. 2012. 32 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_005056124/
35. Середин П. В. *Новые физические явления в гетероструктурах на основе полупроводников A3B5. Перспективные подходы к созданию оптоэлектроники будущего*. М.: Новый индекс; 2015. 220 с. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_007890641/

Информация об авторе

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>
ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.05.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.



Аннотации на английском языке

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13010>

TiO₂ thin-film dielectric properties are impacted by annealing

H. D. Chandrashekar¹, P. Poornima²

¹SriHDDGFGC, Department of Physics, Paduvalahippe, H. N. Pura 573211, India

²Maharanis Science College, Department of Physics, Mysore 570005, Karnataka, India,

Abstract

Purpose: This study investigates the structural, morphological, and dielectric properties of TiO₂ thin films deposited using the Spray Pyrolysis Deposition (SPD) process and annealed at various temperatures.

Experimental: X-ray diffraction (XRD) analysis confirms the absence of an amorphous phase at 300 °C, while the anatase and rutile phases emerge at 400 °C, 500 °C, and 600 °C, with crystallite sizes increasing from 10.62 to 17.35 nm. Scanning electron microscopy (SEM) reveals a consistent grain growth trend, with grain sizes exceeding XRD estimates. Energy-dispersive X-ray (EDAX) spectroscopy confirms a stoichiometric Ti:O ratio and uniform nanoparticle distribution. The dielectric properties of Pt/TiO₂/Si MOS capacitors were analyzed, demonstrating improved electrical stability with annealing. Conductance studies indicate a reduction in defect states, enhanced crystallinity, and stable dielectric behavior at higher frequencies. The hysteresis loop analysis reveals decreased losses at 600 °C due to minimized trapped charges and broken bonds. Impedance spectroscopy highlights capacitive behavior, with relaxation peaks at 400 °C, 500 °C, and 600 °C, while conductance measurements indicate thermal activation of charge carriers.

Conclusions: These findings suggest that TiO₂ thin films exhibit promising dielectric properties for potential applications in Si-based MOS capacitors and VLSI technology.

Keywords: Loss tangent, Angular frequency, Conductance, Series resistance, Impedance

Acknowledgement: The Indian Nano electronics User's Programme, Centre for Nano Science and Engineering (CeNSE), IISc, Bangalore, is gratefully acknowledged by the authors.

For citation: Chandrashekar H. D., Poornima P. TiO₂ thin-film dielectric properties are impacted by annealing. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 345–353. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13010>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13011>

Synthesis and study of graphene oxide obtained from waste transparent polythene bags using Modified Hummers method

S. Shukla¹, M. Kamal²

¹Department of Chemistry, Christ Church College, Mall Road, Bada Chauraha, Kanpur 208001, India

²Department of Chemistry, Christ Church College, Mall Road, Bada Chauraha, Kanpur 208001, India

Abstract

Purpose: Plastic industry has seen explosive growth in previous decades over the world. Every sphere of day to day life revolves around plastic products. The used plastic gets accumulated on the Earth's surface and serves as a contaminant causing soil, land and water pollution. Waste plastic needs proper management and elimination from the biotic layer of the ecosystem. Most potent solution is conversion of plastic waste into a functional carbon material. Present work concentrates on upcycling of waste plastic into economically crucial material that is graphene oxide. The waste polythene bags were successfully converted to graphitic carbon which in turn serves as the base for the synthesis of graphene oxide using modified Hummers method.

Experimental: The analysis was made by studying the FTIR spectra, SEM images and XRD graphs. The FTIR confirms the presence of hydroxyl and carbonyl groups along with carbon-carbon interaction. Surface morphology shows the porous and layered structure with an average particle size of 2.74 µm. X-ray diffractogram illustrates the crystal structure of the graphene oxide and interlayer spacing.

Conclusions: With the characterisation results, the synthesis of graphene oxide from plastic waste was verified.

Keywords: Polythene bags, Carbon material, Graphene oxide, Modified Hummers method, Environment protection

Acknowledgement: We are highly grateful for the support provided by the principal of our institution Christ Church College, Kanpur. We would also like to extend our gratitude to IIT Kanpur for providing the analysis facilities.

For citation: Shukla S., Kamal M. Synthesis and study of graphene oxide obtained from waste transparent polythene bags using Modified Hummers method. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 354–362. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13011>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

Crystallographic classification of special grain boundaries

B. M. Darinsky, N. D. Efanova, A. S. Prizhimov, A. A. Surkova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Object of research: Special grain boundaries in centrosymmetric crystals.

The aim of this work is to classify special grain boundaries in centrosymmetric crystals of all syngonies based on the symmetric properties of plane lattices that are the crystallographic planes of these crystals.

Conclusions: It is shown that the set of geometric parameters identifying special boundaries consists of elements of the symmetry of the plane formed by coinciding atoms that preserve the atomic structure of this plane. Possible misorientations of contacting crystals are found depending on the symmetry of the crystallographic plane for different crystallographic syngonies.

Keywords: Lattice of matching nodes, Interfaces, Crystal, Special grain boundaries

Funding: The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation project No. 24-12-20010.

For citation: Darinsky B. M., Efanova N. D., Prizhimov A. S., Surkova A. A. Crystallographic classification of special intercrystalline boundaries. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 363–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13012>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

Kinetics of electrocrystallization of copper from an acid sulfate solution in the presence of N-methylpolyvinylpyridine-methylsulfate

E. A. Ilina, O. A. Kozaderov, N. V. Sotskaya, D. Yu. Vandyshchev, V. A. Polikarchuk, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: In this work, kinetic patterns are established and the main parameters of heterogeneous nucleation and growth of a new phase during electrocrystallization of copper during cathodic deposition from an acid sulfate solution in the presence of *N*-methyl polyvinylpyridine-methyl sulfate of various molar masses are estimated. The polymer under study is quaternized polyvinylpyridine derivatives and is a promising organic additive for use in the technology of electrochemical void-free filling of through holes (through silicon vias) of silicon wafers used in microelectronics in the manufacture of microcircuits.

Experimental: Using scanning electron microscopy, it was found that the use of *N*-methyl polyvinylpyridine-methyl sulfate additive leads to a noticeable decrease in the size of crystallites and blurring of grain boundaries, however, it can contribute to the localized formation of globular formations (if the molecular weight of the polymer is relatively small) or the formation of a layered structure (in the case of high-molecular derivatives). The introduction of a quaternized polymer into a copper plating solution significantly inhibits the electrodeposition process, which includes the stages of irreversible charge transfer and diffusion-controlled electrocrystallization.

Conclusions: It has been found that the activation process of heterogeneous nucleation sites in the presence of a polymer additive is instantaneous regardless of the molar mass. At the same time, as it increases, the density of active nucleation centers decreases significantly.

Keywords: Copper, Electrodeposition, Nucleation, Kinetics, Polyvinylpyridine, Quaternized derivatives

Funding: The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2025–2027, project No. FZGU-2025-0001.

Acknowledgements: The SEM studies were performed on the equipment of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Ilina E. A., Kozaderov O. A., Sotskaya N. V., Vandyshchev D. Yu., Polikarchuk V. A., Shikhaliev Kh. S. Kinetics of copper electrocrystallization from an acid sulfate solution in the presence of *N*-methyl polyvinylpyridine-methyl sulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 368–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13013>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

Ternary molybdate $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: synthesis, structure, thermal expansion and ionic conductivity

E. V. Kovtunets, T. S. Spiridonova, Yu. L. Tushinova, T. T. Bazarova, A. V. Logvinova, B. G. Bazarov

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6, Sakhyanova str., 670047 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation

Abstract

Objective: A novel ternary molybdate, $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$, was synthesized using solid-state ceramic method. The sequence of chemical transformations involved in its formation was determined, revealing that the compound undergoes incongruent melting at 634 °C.

Experimental: The crystal structure was refined using the Rietveld method, revealing a trigonal structure (space group $R\bar{3}c$) with unit cell parameters $a = 10.5617(2)$ Å; $c = 37.5017(7)$ Å; $V = 3622.9(1)$ Å³, $R_{wp} = 3.78$. Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy confirmed the presence of isolated MoO_4 tetrahedra. The electrical conductivity of the title compound reached $7.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 550 °C, with an activation energy $E_a = 0.9$ eV. Thermal deformations were investigated by high temperature powder X-ray diffraction (HT-XRD) over the temperature range of 30–500 °C.

Results: $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ was classified as a high thermal expansion material ($\alpha_v = 45 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ at 500 °C), and exhibited low anisotropy. Combined results from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and HT-XRD indicated that the endothermic peak observed at 479 °C in the differential scanning calorimetry (DSC) curve corresponded to a first-order phase transition.

Keywords: Potassium; copper; Hafnium; Ternary molybdate; Synthesis; Crystal structure; Thermal expansion; Ionic conductivity

Funding: This research was conducted within the framework of the state assignment to Baikal Institute of Nature Management SB RAS (No. 0273-2021-0008) and was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-29-00327).

Acknowledgements: The studies involving XRD, thermal analysis, ATR-FTIR, HT-XRD, and conductivity measurements were performed using the resources of the Research Equipment Sharing Center of BINM SB RAS.

For citation: Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Tushinova Yu. L., Bazarova Ts. T., Logvinova A. V., Bazarov B. G. $K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$: synthesis, structure, thermal deformations and ionic conductivity. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 380–390. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13014>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13015>

Dielectric and piezoelectric properties of ceramic material based on modified lead zirconate titanate

L. N. Korotkov, N. A. Tolstykh, I. I. Popov, A. I. Bocharov, M. A. Kashirin

Voronezh State Technical University, 20 let Oktyabrya st., 84, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

Purpose: A new high-entropy ferroelectric material $0.9Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3-0.05Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.05Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ was synthesized. At room temperature, it has a tetragonal perovskite-like crystal lattice and is characterized by a high electromechanical quality factor.

Experimental: The dielectric properties were studied in the temperature range of 20 – 500 °C at frequencies of 0.5 – 500 kHz. A noticeable decrease in the temperature of the ferroelectric phase transition (T_m) in comparison with the base composition $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ and its diffusion were revealed.

Conclusions: Analysis of experimental data suggests that the material under study is an “intermediate link” between conventional and relaxor ferroelectrics.

Keywords: High-entropy ferroelectrics, Electromechanical quality factor, Permittivity, Diffuse phase transition, Dielectric relaxation

Funding: This work was funded by Russian Science Foundation according to the research project No. 24-22-20054.

For citation: Korotkov L. N., Tolstykh N. A., Popov I. I., Bocharov A. I., Kashirin M. A. Dielectric and piezoelectric properties of ceramic material based on modified lead zirconate titanate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 391–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13015>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

Mechanical Properties of Li-Nb-O System Films

A. V. Kostyuchenko¹, E. K. Belonogov^{1,2}, V. M. Ievlev^{1,2,3}, A. E. Nikonov¹, E. A. Osipov¹, P. A. Osipov¹

¹Voronezh State Technical University, 20 let Oktyabrya st., 84, Voronezh 394006, Russian Federation

²Voronezh State University, 1, University pl., Voronezh 394018, Russian Federation

³Moscow State University, 1, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

Objective: To quantitatively assess the hardness, elasticity, and plasticity, and to determine the influence of structure and substructure on these parameters in Li-Nb-O system films.

Experimental: Li-Nb-O system films with a thickness of ~0.8 μm were grown on non-heated substrates (oxidized single-crystal silicon wafers (SiO₂ layer ~0.4 μm), single-crystal lithium niobate with (0001) orientation) by ion beam sputtering of a lithium niobate target. Thermal annealing of Li-Nb-O films on substrates was performed in air for 10 min (until complete crystallization) at temperatures of 550, 650, 700, 750, 800, and 850 °C. The heterostructures (film/substrate) were cooled with the furnace. The phase composition of the films was investigated by X-ray diffraction (XRD) and selected area electron diffraction (SAED). The substructure was studied by transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM, Tecnai G2 30ST) of cross-sectional specimens prepared by ion milling using a Quanta 3D setup. The surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM, Teskan Mira) in the topological contrast mode and atomic force microscopy (AFM, Solver47). Mechanical properties – hardness (H) and Young's modulus (E) – were determined from nanoindentation (NI, NanoHardness Tester CSM Instruments) measurements using a Berkovich diamond indenter under the following conditions: maximum load 10 mN, loading rate 10 mN/min, and unloading rate 15 mN/min.

Results: It was found that thermal annealing in an oxygen-containing atmosphere at 750°C induces crystallization of quasi-amorphous Li-Nb-O films and the synthesis of single-phase LN films with lattice parameters closest to those of stoichiometric single-crystal LN. The most probable mechanisms of irreversible deformation in LN films are: brittle fracture, plastic deformation of crystallites, and grain boundary sliding. LN films synthesized at 650–750°C are most susceptible to brittle fracture. Brittle fracture occurs due to the buildup of macrostresses in the films, resulting from different coefficients of thermal expansion (CTE) of the film and the substrate. The fracture toughness of the films increases significantly when using a substrate with a CTE close to that of the film. The hardness of nano- and microcrystalline LN films is always higher than the hardness of quasi-amorphous Li-Nb-O system films. The decrease in the hardness of films synthesized at high annealing temperatures is due to a decrease in the concentration of point defects and an increase in the size of the crystallites.

Keywords: Thin film, Lithium niobate, Thermal annealing, Crystallization, Structure, Surface morphology, Nanoindentation, Hardness, Cracking

Funding: The study was financially supported by the Russian Science Foundation as part of scientific project No. 24-22-20046.

Acknowledgments: Scanning electron microscopy studies were performed using equipment at the Basic Scientific and Educational Center “Physics and Technology of Thermoelectric Phenomena” of Voronezh State Technical University.

For citation: Kostyuchenko A. V., Belonogov E. K., Ievlev V. M., Nikonov A. E., Osipov E. A., Osipov P. A. Mechanical properties of Li-Nb-O films. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 398–408. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

Synthesis of 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives from vegetable oils and their efficiency as inhibitors of hydrochloric acid corrosion of steel

A. A. Kruzhilin, D. S. Shevtsov, I. A. Dmitriev, M. A. Potapov, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

Abstract

Purpose: The study suggests a new method of synthesis of 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives from vegetable oils (sunflower, palm, and coconut oil).

Experimental: The novelty of the method is based on the use of renewable raw materials, i.e. vegetable oils. It is also a *one-pot* synthesis method, which involves oil hydrolysis, interaction of the resulting *in situ* fatty acids with aminoguanidine bicarbonate and the subsequent alkaline cyclization to a mixture of 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles whose composition is further identified by means of HPLC/MS. During the second stage of the synthesis, the obtained triazole mixtures undergo a two-stage condensation with cinnamaldehyde in the presence of an amphoteric surfactant, resulting in the desired 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols of sunflower, palm, and coconut oils. The anti-corrosion properties of the synthesized triazolopyrimidinols were studied with regard to ST-3 steel in 24% HCl using direct (GOST 9.905-82, GOST 9.907-83) and electrochemical (potentiodynamic polarization, Mansfeld method) methods. All derivatives exhibited high anticorrosive activity at concentrations of 1–2 g/l. The most effective were coconut oil derivatives: the protection degree (Z) reached 92.6% (1 g/l) and 98.0% (2 g/l) according to mass loss measurements, and 97.2–97.4% according to polarization measurements (i_{cor} decreased to 0.026–0.028 mA/cm² as compared to 6.8 mA/cm² in the control experiment).

Conclusions: The study demonstrated that the high efficiency of coconut oil derivative mixture is associated with the high content of medium-chain fatty acid derivatives (C10–C14, of which ~50% are lauric acid residues) in its composition. The obtained compounds are promising environmentally friendly inhibitors of acid corrosion that can be used in the oil industry.

Keywords: Corrosion of metals, steel, Hydrochloric acid, Corrosion inhibitors, Heterocyclic compounds, Vegetable oils, Aminotriazoles, Tetrahydrotriazolopyrimidinols, Physicochemical research methods

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation (project No. 24-23-00457, <https://rscf.ru/project/24-23-00457/>).

For citation: Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Dmitriev I. A., Potapov M. A., Shikhaliev Kh. S. Synthesis of 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives from vegetable oils and their efficiency as inhibitors of hydrochloric acid corrosion of steel. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

For citation: Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Dmitriev I. A., Potapov M. A., Shikhaliev Kh. S. Synthesis of 2-alkyl-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives from vegetable oils and their efficiency as inhibitors of hydrochloric acid corrosion of steel. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 409–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

Refinement of the calculation of the efficiency of a chemical generator

T. T. Muratov

Tashkent State Pedagogical University named after Nizami 27 Bunyodkor st., Tashkent 100185, Republic of Uzbekistan

Abstract

Aim of the article: Analytical calculations and preliminary estimates of efficiency of a chemical generators are of great importance for analysis of conversion chemical energy into electrical one, the base which was consist transformation of heterogeneous chemical energy of formation hydrogen molecules into energy of electronic excitation on the surface of catalyst-semiconductors. However in the works cited by the calculation of probability excitation of chemo-electrons (high-energy electrons in conduction band) is not taken into account of the phonon's channel of the chemical energy accommodation. Such consideration would be by disdain of interaction excited electron with lattice, but in condition of the scattering chemical reaction energy inevitably was shifted of the equilibrium position of oscillators, leading to emission and absorption of phonons. Therefore the technique of the calculation must take into account as electrons as phonons channels of the accommodation. Aim of given work is derivation of the theoretical formula for efficiency of chemo-generator with provision for thermo-stimulated transition of electrons to conduction band, with the subsequent analysis of particular cases.

Theoretical part: The influence of local thermal oscillations of crystal were inducted the effect of chemical reaction energy of formation hydrogen molecules on the “catalyst” surface, on velocity generation of the high-energy electrons was theoretical investigated. The formulas for efficiency of generator, clarifying the corresponding formulas from the other works was obtained. It is indicated on an impotent part of thermo-stimulated transitions of an electrons to the conduction band of the semiconductor at room temperatures.

Conclusions: The results obtained may be useful by qualitatively analysis of the accommodation mechanisms of a chemical energy in the context of problem of conversion a chemical energy to electrical one.

Keywords: Surface of catalyst, Accommodation, Phonon's channel, Frank-Condon's energy, Schottky's barrier, Efficiency of chemo-generator

For citation: Muratov T. T. Refinement of the calculation of the efficiency of the chemical generation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025; 27(3): 417–421. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

Photoluminescent properties of porous silicon nanoparticles: synthesis, characterization, and cellular imaging

D. A. Nazarovskaia¹, S. Yu. Turishchev², S. S. Titova², A. A. Shatov¹, P. A. Tyurin-Kuzmin^{1,3}, L. A. Osminkina^{1,3}

¹Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl, Voronezh, 394018, Russian Federation

³Institute for Biological Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 7 Institutskaya st., Pushchino 142290, Russian Federation

Abstract

Purpose: This study investigates the stability of photoluminescent (PL) properties of microporous silicon nanoparticles (μpSi-NPs) synthesized by electrochemical etching of monocrystalline silicon followed by lyophilization.

Experimental: Structural analysis revealed a highly porous architecture with < 2-nm pores and silicon nanocrystals (nc-Si) with an average size of 3–5 nm. Fourier-transform infrared spectroscopy confirmed the presence of Si-O-Si bonds, indicating surface oxidation of nc-Si. PL studies demonstrated a broad emission band peaking at 685 nm, attributed to exciton recombination in nc-Si. After 5 months of storage, the PL peak shifted to 655 nm, reflecting oxidation-induced size reduction of nc-Si. Raman spectra showed a 1.5 cm⁻¹ shift of the Si phonon peak along with spectral broadening, evidencing phonon confinement and partial amorphization. XANES analysis further confirmed increased suboxide content and structural disorder.

Conclusions: Biological experiments demonstrated the biocompatibility of μpSi-NPs and retention of their PL activity, highlighting their potential for biomedical applications such as bioimaging and biosensing.

Keywords: Porous silicon, Lyophilization, Photoluminescence, XANES, Raman scattering, Bioimaging

Funding: This work was supported by Russian Science Foundation grant No. 24-15-00137 (<https://rscf.ru/project/24-15-00137/>) for nanoparticle synthesis and structural characterization Lomonosov Moscow State University grant No. 23-SCH06-19 for cellular imaging studies, BASIS Foundation grant No. 23-2-2-18-1 for optical properties investigation.

Acknowledgments: The research utilized equipment from the Lomonosov Moscow State University Shared Facilities Center «Technologies for Obtaining New Nanostructured Materials and Their Comprehensive Study».

For citation: Nazarovskaia D. A., Turishchev S. Yu., Titova S. S., Shatov A. A., Tyurin-Kuzmin P. A., Osminkina L. A. Photoluminescent properties of porous silicon nanoparticles: synthesis, characterization, and cellular imaging. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 422–432. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13019>

Study of photoluminescence kinetics in bulk GaPN and GaPNAs layers on silicon substrates grown by molecular beam epitaxy

E. V. Nikitina^{1,2}, A. K. Kaveev¹, V. V. Fedorov², E. V. Pirogov², A. M. Nadtochiy³, E. I. Vasilkova², N. V. Kryzhanovskaya³, M. S. Sobolev²

¹Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

²Alferov University, 8/3 Khlopina st., St. Petersburg 194021, Russian Federation

³HSE University Saint Petersburg, 16 Soyuz Pechatnikov st., St. Petersburg 194100, Russian Federation

Abstract

Objective: The aim of this work is to study bulk GaPN and GaPNAs layers grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates. The optical properties of the heterostructures were investigated using photoluminescence. The technique of time-resolved photoluminescence (or photoluminescence kinetics) was employed to evaluate the carrier lifetime in bulk GaPN and GaPNAs layers.

Experimental: An investigation of the influence of the buffer layer on the heterostructure characteristics was conducted. The photoluminescence intensity in the bulk GaPN layer was found to be virtually identical for heterostructures employing either a buffer layer grown by Migration-Enhanced Epitaxy (MEE-GaP buffer) or a GaP buffer layer grown with a gradual temperature ramp from 450 to 600 °C.

Conclusion: It was shown that the lifetime of minority carriers in the bulk GaPN layer grown on a silicon substrate is determined to a greater extent by defects introduced during the nitrogen incorporation into the GaP lattice, rather than by defects caused by growth on silicon substrate.

Keywords: Dilute nitrides, GaPN(As), Photoluminescence, Silicon substrate

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation No. 23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>). The optical investigation of time-resolved photoluminescence was conducted on a unique setup “Complex optoelectronic unit of the National Research University Higher School of Economics - St. Petersburg”.

For citation: Nikitina E. V., Kaveev A. K., Fedorov V. V., Pirogov E. V., Nadtochiy A. M., Vasilkova E. I., Kryzhanovskaya N. V., Sobolev M. S. Study of photoluminescence kinetics in bulk GaPN and GaPNAs layers on silicon substrates grown by molecular beam epitaxy. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 433–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13019>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

Research on the influence of the powder stoichiometry of (Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe₂ on the phase composition, structure, and lifetime of photogenerated charge carriers

V. V. Rakitin¹, M. V. Gapanovich^{1,2,3}, E. V. Rabenok¹, D. R. Kalimullina², D. S. Lutsenko^{1,2}, I. D. Kulemetev², E. N. Koltsov^{1,3}, A. V. Stanchik⁴, V. F. Gremenok⁴

¹Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Academician Semenov av., 1, Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

²Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory, 1, Moscow 119991, Russian Federation

³Moscow Center for Advanced Studies 20, Kulakova st., Moscow, Russian Federation

⁴Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 19 Petrusya Brovki st., Minsk 220072, Republic of Belarus

Abstract

Purpose: This work presents a series of (Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe₂ (0 ≤ x ≤ 1) powders synthesized via a solid-state reaction using the presynthesized ternary compounds Cu_{0.7}GaSe₂, Ag_{0.7}GaSe₂ and Ag_{0.7}GaSe₂.

Experimental: A combination of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy was used to establish that the solid solution region in this system is narrow and lies within the range of $0.8 \leq x < 1$.

Conclusions: An investigation of low-temperature luminescence spectra and microwave photoconductivity decay kinetics revealed that single-phase samples exhibit increased lifetimes of photogenerated charge carriers. This is attributed to the replacement of deep charge carrier traps, such as selenium vacancies V_{Se} , with shallower cationic copper vacancies associated with V_{Cu} and $V_{Se}-V_{Cu}$.

Keywords: Chalcopyrite powders, Copper quaternary compounds, Photoactive cathodes, Hydrogen generation

Funding: This work was financially supported by the Russian Science Foundation (RSF) (project number 24-43-10003) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project number T23PHФМ-029). This research utilized a universal research facility "Unit for determining the lifetime of photogenerated current carriers by measuring microwave photoconductivity in the frequency range of 36 GHz" and equipment from the Analytical Center of the Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS.

Acknowledgments: The authors thank Ph.D. D. V. Korchagin and Ph.D. (Phys.-Math.) G. F. Shilov for providing the XRD patterns; Ph.D. (Phys.-Math.) D. M. Sedlovets for providing the Raman spectra.

For citation: Rakitin V. V., Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Lutsenko D. S., Kulemetev I. D., Koltsov E. N., Stanchik A. V., Gremenok V. F. Research on the influence of the powder stoichiometry of $(Ag_xCu_{1-x})_{0.7}GaSe_3$ on the phase composition, structure, and lifetime of photogenerated charge carriers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 441–453. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13020>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

Double borate $NaScB_2O_5$: synthesis, thermal stability, ionic conductivity, IR spectroscopy, and electronic structure

A. N. Sobolev^{1,2}, E. V. Kovtunets^{1,2}, T. S. Spiridonova^{1,2}, A. B. Bogdanov³, A. K. Subanakov^{1,2}

¹Baikal Institute of Nature Management, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences 6 Sakhyanovoy st., Ulan-Ude 670047, Russian Federation

²Banzarov Buryat State University, 24a Smolina st., Ulan-Ude 670000, Russian Federation

³Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences 1a building, Favorskogo st., Irkutsk 664033, Russian Federation

Abstract

Purpose: The double sodium scandium borate, $NaScB_2O_5$, whose crystal structure was solved by Backer and Held in 2001, remains a poorly explored object. The crystal structure has wide channels that may suggest ionic conduction of sodium ions. Based on this, the aim of the study was to investigate the ionic conductivity of this object, as well as to study its thermal behavior, measure the IR spectrum and calculate the electronic structure by quantum chemical method.

Experimental: The synthesis of sodium scandium double borate, $NaScB_2O_5$, was achieved using a solid-state reaction method. $NaScB_2O_5$ was explored by using thermal analysis, IR spectroscopy, ionic conductivity, theoretical estimates of activation energy, ion transport pathways, and Ab initio calculations of electronic structure.

Conclusions: Rietveld method was engaged: monoclinic symmetry (sp. gr. $P2_1/c$), $a = 7.2460(2) \text{ \AA}$, $b = 9.7887(3) \text{ \AA}$, $c = 5.9289(2) \text{ \AA}$, $\beta = 71.318(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 398.37(2) \text{ \AA}^3$, $R_{wp} = 2.81$, $GOF = 1.64$. $NaScB_2O_5$ borate is characterized by incongruent melting at 1090°C . Ab initio calculated IR spectrum of $NaScB_2O_5$ exhibited a high degree of consistency with the experimentally obtained IR spectrum. The calculated energy barrier for oxygen ion migration, determined to be 0.998 eV , exhibits a reasonable degree of agreement with the experimentally determined activation energy of 0.9 eV . The title compound exhibits an ionic conductivity of $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 1023 K . The band gap was about 6.83 eV .

Keywords: Sodium scandium borate; Solid-phase synthesis; Thermal analysis; IR spectroscopy; Electrical conductivity

Funding: The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (No. 23-23-00451) and partially with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment of the BIP SB RAS No. 0273-2021-0008).

Acknowledgments: The authors express their gratitude to Dr. R.Yu. Shendrik for help with the ArDI web application. The studies by XRD, thermal analysis, FT-IR spectroscopy and conductivity were carried out using the resources of the Center for Collective Use of BIP SB RAS. Ab initio calculations were performed on the «Academician V.M. Matrosov» complex of the Irkutsk Supercomputer Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [<https://hpc.icc.ru/>].

For citation: Sobolev A. N., Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Bogdanov A. I., Subanakov A. K. Double borate $NaScB_2O_5$: synthesis, thermal stability, ionic conductivity, IR spectroscopy, and electronic structure. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 454–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

Coupled phenomena of concentration polarization in systems with anion-exchange membranes before and after their participation in electrodialysis of tartrate-containing solutions

O. A. Yurchenko, K. V. Solonchenko, N. D. Pismenskaya

Kuban State Technological University 149 Stavropolskaya st., Krasnodar 350040, Russian Federation

Abstract

Objective: Homogeneous anion-exchange membrane ASE and heterogeneous anion-exchange membrane MA-41P were investigated in $20 \pm 1 \text{ mM Na}_x\text{H}_{(2-x)}\text{T}$ solutions with pH 2.5 and 9.0, where T represents the acid residue of tartaric acid. Optical images and contact angles of membrane surfaces, as well as their current-voltage curves and pH of desalinated solutions, were measured before and after using ASE and MA-41P in electrodialysis.

Experimental results: It was established that in alkaline solution, the patterns of concentration polarization development do not differ from those well-known for strong electrolytes. In acidic solution, the ability of tartrates to participate in protonation-deprotonation reactions causes a 4–5 fold increase in the empirical limiting current compared to the theoretical limiting current calculated within the convective-diffusion model. The mechanisms of tartrate transfer through anion-exchange membranes are considered when the desalinated solution mainly contains tartaric acid molecules.

Conclusions: It is shown that long-term operation (about 50 hours) under intensive current regimes leads to the appearance of numerous

caverns on the ASE surface and to an increase in the proportion of ion-exchange material on the MA-41P surface. The surfaces of both membranes become more hydrophobic. Analysis of current-voltage curves suggests that electrochemical degradation of the ASE surface and specific interactions of tartrates with weakly basic fixed groups of both membranes lead to reduced proton generation and affect the development of electroconvection.

Keywords: Electrodialysis, Tartrates, Anion-exchange membranes, Current-voltage curves, Limiting current, Electroconvection, Catalytic water dissociation

Funding: The research was funded by the Russian Science Foundation and the Kuban Science Foundation in the framework of the scientific project № 24-29-20097

For citation: Yurchenko O. A., Solonchenko K. V., Pismanskaya N. D. Coupled phenomena of concentration polarization in systems with anion-exchange membranes before and after their participation in electrodialysis of tartrate-containing solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 464–477. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13023>

Short communication

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

The influence of fullerene C₆₀ on the thermal stability of polyvinyl chloride

T. T. Sadykov, A. G. Mustafin, E. I. Kulish, R. M. Akhmetkhanov

Ufa University of Science and Technology, 32 ul. Zaki Validi, Ufa 450076, Russian Federation

Abstract

Purpose: Polyvinyl chloride (PVC) is one of the most widely used industrial polymers, yet its practical application is limited by its low thermal and thermo-oxidative stability. The degradation of PVC is accompanied by the elimination of HCl and the formation of isolated and conjugated double bonds, which leads to polymer aging and deterioration of material properties. Despite the availability of numerous fundamental studies devoted to the degradation and stabilization of PVC, the mechanism of its decomposition remains under discussion, with radical, ionic, and combined pathways being considered. Therefore, the search for efficient stabilizers is still largely empirical. The aim of this work was to reveal the features of thermal and thermo-oxidative degradation of rigid and plasticized PVC in the presence of fullerene C₆₀.

Experimental: The objects of study included industrial PVC grade S-7059M, fullerene C₆₀, phenolic antioxidants (diphenylolpropane, ionol), and ester plasticizers (dioctyl phthalate, dioctyl sebacate). Thermal and thermo-oxidative dehydrochlorination was carried out at 175 °C in a bubbling-type reactor under nitrogen or oxygen flow. Stabilizing effects were evaluated by the rate of HCl release, thermal stability time (according to GOST 14041-91), and melt flow index measurements. It was shown that fullerene C₆₀ significantly inhibits PVC dehydrochlorination, reducing the rate of HCl release by more than twofold. The maximum effect is achieved at a content of 0.1 mmol per mol of PVC. In plasticized PVC systems, fullerene demonstrated high antioxidative activity, comparable to or exceeding that of industrial phenolic antioxidants. An «echo-stabilization» effect was observed, attributed to the inhibition of ester plasticizer oxidation.

Conclusions: Thus, fullerene C₆₀ can be considered a promising stabilizer for PVC, effectively retarding its thermal and thermo-oxidative degradation. The revealed regularities confirm the predominant role of the radical mechanism in PVC dehydrochlorination and highlight the potential of fullerene for extending the service life of PVC materials.

Keywords: Polyvinyl chloride, Fullerene C₆₀, Polymer dehydrochlorination, Ester plasticizers, Phenolic antioxidants

For citation: Sadykov T. T., Mustafin A. G., Kulish E. I., Akhmetkhanov R. M. The influence of fullerene C₆₀ on the thermal stability of polyvinyl chloride. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 478–482. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13177>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13021>

Infrared synchrotron nanovisualization of a biomimetic layer composed of trimethyldihydroquinoline and nanocrystalline hydroxyapatite

P. V. Seredin¹, D. L. Goloshchapov¹, Y. A. Peshkov¹, N. S. Buylov¹, A. Y. Potapov¹, K. S. Shikhaliev¹, Y. A. Ippolitov², Raul O. Freitas³, Francisco C. B. Maia³

¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Medical University, 10 Studentcheskaya st., Voronezh 394036, Russian Federation

³Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Campinas 13083-970, Sao Paulo, Brazil

Abstract

Objective of the article: This study presents the findings of research on a biomimetic organomineral layer composed of trimethyldihydroquinoline, which was polymerized in the presence of nanocrystalline carbonate-substituted non-stoichiometric hydroxyapatite (n-cHAp).

Experimental part: The morphological features of the biomimetic layer were visualized using synchrotron infrared near-field spectroscopy.

Conclusions: It has been demonstrated that the biomimetic layer formed on the surface of dental enamel exhibits a morphological structure characterized by a uniformly distributed and densely packed composite film of poly(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline-6,7-diol) and n-cHAp. The resulting dental coating, which is based on polydihydroquinoline and nanocrystalline hydroxyapatite, possesses a Vickers hardness coefficient comparable to that of healthy enamel.

Keywords: Trimethyl-dihydroquinoline, Biomimetic layer, Dental enamel, Near-field infrared spectroscopy, Synchrotron radiation

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, as part of scientific project No. 23-15-00060.

Acknowledgments: This study utilized equipment from the IMBUIA-nano channel of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (SIRIUS) at the Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM) under application 20241295.

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Peshkov Y. A., Buylov N. S., Potapov A. Yu., Shikhaliev Kh. S., Ippolitov Yu. A., Raul O. Freitas, Francisco C. B. Maia. Infrared synchrotron nanovisualization of a biomimetic layer composed of trimethyldihydroquinoline and nanocrystalline hydroxyapatite. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 483–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13021>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13201>**Synchrotron XANES studies of epitaxial tin-silicon solid solutions nanolayers**N. I. Boikov¹, O. A. Chuvenkova¹, E. V. Parinova¹, R. G. Chumakov², A. M. Lebedev², A. Makarova³, D. Smirnov⁴, S. S. Titova¹, K. A. Fateev¹, S. Yu. Turishchev¹¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation²National Research Center “Kurchatov Institute”, 1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation³Free University of Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany⁴Dresden University of Technology, Zellescher Weg 18, 01069 Dresden, Germany**Abstract**

Purpose: Functional tin and silicon-based materials and thin-film structures based on them are promising objects for microelectronics devices. An important issue for the study and subsequent application of such materials and structures is the properties control under formation technological regimes variations.

Experimental: The specificity of the local atomic surrounding and the features of the electronic structure of tin-silicon solid solutions have been studied by X-ray absorption near edge structure spectroscopy using synchrotron radiation. Nanolayer structures of tin-silicon solid solutions on buffer silicon nanolayers were formed using molecular beam epitaxy.

Conclusions: The possibility of forming an epitaxial tin-silicon solid solution in the concentration range significantly exceeding the known solubility limits of Sn in Si is shown. The rearrangement of the local density of the electronic states of tin and silicon indicates the formation of solid solutions with tin concentrations of 2, 8, and 15 at. %.

Keywords: Tin, Silicon, Tin and silicon oxides, Electronic structure, Density of states, Local atomic surrounding, Composition, Epitaxial solid solutions, X-ray absorption near edge structure, Synchrotron investigations

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation (Project 23-22-00465).

Acknowledgments: The authors would like to thank A. Tonkikh for the samples provided.

For citation: Boikov N. I., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Makarova A., Smirnov D., Titova S. S., Fateev K. A., Turishchev S. Yu. Synchrotron XANES studies of epitaxial tin-silicon solid solutions nanolayers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 490–496. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13201>

Chronicle<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13024>**90 years of the scientific school of solid state physics at Voronezh State University: from solid state physics to nanophysics (Scientific and historical essay)**

E. P. Domashevskaya

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

For citation: Domashevskaya E. P. 90 years of the scientific school of solid state physics at Voronezh State University: from solid state physics to nanophysics (Scientific and historical essay). *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 497–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13024>



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

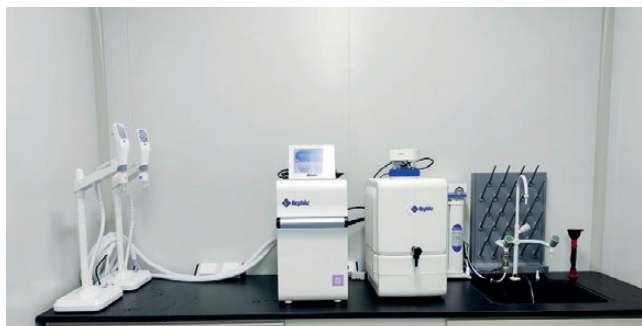
Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



Простые и сложные химические соединения, наборы



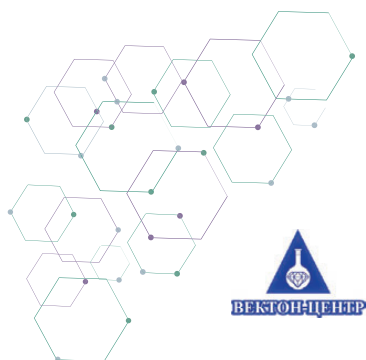
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



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
оборудования и посуды
OmnisLab



официальные дилеры и
представители
производителей (ЛОИП, Simple
PRO, Смоленское СКТБ 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