

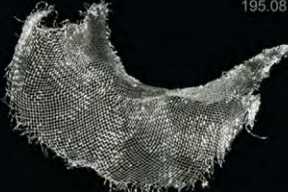
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 28, № 1
Vol. 28, No. 1
2026

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

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 28, № 1, 2026

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

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

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и наноиндустрии, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

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

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

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

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07. 2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

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

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1

Тел.: +7 (452) 2208445

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

E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет . 2026

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 20,5.

Тираж 40 экз. Заказ 144

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)

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

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

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

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

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

Noor A. Saeed, Wafaa A. Hussain, Mukhlis M. Ismail, Mudatheer M. Al-Slivani

Tunable magnetic, dielectric, and optical properties of cobalt ferrite/PVA nanocomposites: Effect of nanoparticle calcination temperature

Барков К. А., Бабаков В. В., Потуданский Г. П., Ивков С. А., Пешков Я. А., Польшин И. В., Керсновский Е. С., Хыдырова С. Ю., Мусеев К. М., Занин И. Е., Пелагина А. К., Буйлов Н. С., Tran Van Tu, Никонов А. Е., Ситников А. В.

О формировании метастабильной фазы Ag_2Si в пленке Ag-Si, полученной ионно-лучевым распылением

Вдовенков Ф. А., Тараканов П. П., Козадеров О. А., Фомин П. В.

Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля

Гончар К. А., Саушкин Н. Ю., Самсонова Ж. В., Осминкина Л. А.

Кремниевые нанонити, модифицированные наночастицами Au/Ag, для безметочной диагностики онкомаркера ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Гурбанов А. А., Ахмедов Э. Дж., Шукурова Г. М., Алвердиев И. Дж., Джафаров Я. И.

Термодинамическое исследование системы BiSI–BiSeI методом электродвижущих сил

Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Головинский А. Д., Колбешкина Е. Д., Поликарчук В. А.

Кинетика катодного осаждения меди из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов

Леньшин А. С., Фролова В. Е., Макагонов В. А., Пелагина А. К., Домашевская Э. П.

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS с различными модельными рисунками 3D-печати

Немых Я. М., Кострюков В. Ф., Горбунов И. Н., Томина Е. В.

Влияние ионов Sr^{2+} на газочувствительные свойства LaCrO_3 и GdCrO_3

Попов П. А., Щелоков А. В., Митрошенков Н. В., Кушнерёва А. А., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Федоров П. П., Кузнецов С. В.

Полуэмпирическое описание закономерности изменения теплопроводности монокристаллов на примере концентрационной серии твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

Рагимли М. А., Мамедова С. Р.

Особенности равновесной сорбции урана на волокнистом карбоксилированном сорбенте ФОРПАН из карбонатсодержащих растворов, моделирующих морскую воду

3 Тюрин Е. А., Вельмузов А. П., Суханов М. В., Плехович А. Д., Фукина Д. В., Ширяев В. С.

Кристаллизационная устойчивость и оптические свойства стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %)

15 Хафизов А. А., Маркелова М. Н., Гу Жосюань, Грабой И. Э., Амеличев В. А., Волков Д. А., Габриелян Д. А., Сафин А. Р., Никитов С. А., Кауль А. Р.

Синтез из газовой фазы и ферритмагнитный резонанс эпитаксиальных пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ для высокочастотных приложений

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

28 Дудкина С. И., Зорин Д. И., Глазунова Е. В., Шилкина Л. А., Андрюшина И. Н., Андрюшин К. П., Вербенко И. А., Резниченко Л. А.

Бессвинцовые интеллектуальные материалы на основе ниобатов щелочных металлов: фазообразование, кристаллическая структура, макроотклики

40 Побединский В. В., Буйлов Н. С., Ильина Е. А., Голощапов Д. Л., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Чукавин А. И., Зольников К. В., Куцько П. П., Пармон П. Л., Семейкин И. В., Коняев И. В., Середин П. В.

Электронное строение и пространственная структура химически осажденных высокофосфористых покрытий никеля для применения в передовых технологиях микроэлектроники

57 Попов Е. А., Потанина Д. С., Богатииков Е. В. Детектирование ацетона сенсором на основе клиноптилолита

Турищев С. Ю., Беликов Е. А., Паринова Е. В., Куреши Д. Э., Чувенкова О. А., Сиваков В., Антипов С. С.

69 Клетки *E. coli* как источник биогибридного материала: исследование методами электронной микроскопии и микроанализа

ЮБИЛЕИ

81 Юбилей профессора Александра Викторовича Введенского

Правила для авторов – редакция 2026 года

Аннотации на английском языке



Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13554>

Tunable magnetic, dielectric, and optical properties of cobalt ferrite/PVA nanocomposites: Effect of nanoparticle calcination temperature

Noor A. Saeed¹, Wafaa A. Hussain¹, Mukhlis M. Ismail¹, Mudatheer M. Al-Slivani²✉

¹Department of Applied Physics, College of Applied Science, University of Technology, Baghdad, Iraq

²Al-Furqan University, College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, Mosul, Iraq

Abstract

Objectives: This study investigates the magnetic and dielectric properties of nanocomposites composed of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles embedded in a polyvinyl alcohol (PVA) matrix.

Experimental: CoFe₂O₄ nanoparticles were synthesized via a sol-gel auto-combustion method and subsequently calcined at 600 and 900 °C. X-ray diffraction results indicated that increasing the calcination temperature from 600 to 900 °C led to an increase in crystallite size from 23.3 nm to 48.5 nm. This was accompanied by an enhancement in saturation magnetization (*M_s*) from 68.7 emu/g to 81.3 emu/g and a decrease in coercivity (*H_c*) from 1150 to 860 Oe.

Conclusions: Most importantly, the PVA/CoFe₂O₄ composites exhibited enhanced dielectric properties compared to pure PVA. At 100 Hz, the dielectric constant (ϵ') of the composite increased from approximately 18 (for PVA/CF600) to 42 (for PVA/CF900), values significantly higher than that of pure PVA, which was approximately 9. This enhancement highlights a synergistic effect between the ferrite nanoparticles and the polymer matrix, opening possibilities for designing composites with tunable dielectric responses for applications such as embedded capacitors and electromagnetic wave absorption devices.

Keyword: Cobalt ferrite, Nanocomposites, Polyvinyl alcohol (PVA), Magnetic properties, Dielectric constant, Optical band gap, Sol-gel

For citation: Saeed N. A., Hussain W. A., Ismail M. M., Al-Slivani M. M. Tunable magnetic, dielectric, and optical properties of cobalt ferrite/PVA nanocomposites: Effect of nanoparticle calcination temperature. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 3–14. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13554>

✉ Mudatheer M. Al-Slivani, e-mail: mudatheeralslivani@gmail.com

© Saeed N. A., Hussain W. A., Ismail M. M., Al-Slivani M. M., 2026



1. Introduction

Polymeric magnetic nanocomposites are of great scientific and technological interest since they can incorporate the inherent physical and chemical strength of organic polymers and gain the magnetic properties that are peculiar to nanoparticles [1–3]. These materials have benefits compared to traditional composites such as superior mechanical, thermal, and electrical characteristics and controllable magnetic action. Their versatility allows them to be used in a wide range of industries including water purification, medicine, dentistry, energy storage, environmental remediation, and delivering drugs [4–11]. Nanocomposites offer a promising field of study in the development of complex useful materials because particular design opportunities are offered through the incorporation of the magnetic nanoparticles in polymer matrices. Spinel ferrite nanocrystalline structures have received a lot of attention as they exhibit unique physical and chemical characteristics due to their surface effects and quantum confinement [12–17].

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) has been identified to be versatile and finds various uses including magnetic biosensing systems, drug delivery, and magnetic resonance imaging, alongside other magnetic ferrites. These nanoparticles can also be incorporated with polymers in nanocomposites with the magnetic particles being embedded in a non-magnetic matrix to make a soft ferrite system. This incorporation adds functional attributes to the material, and the material can be used in advanced biomedical and electronic gadgets [18]. The process of calcification of nanoparticles is effective in affecting the magnetic properties, particularly for those containing iron oxide, cobalt, nickel, and their compounds because of its explicit influence on the size and distribution of the nanoparticles by taking into account the changes that take place during the steps of nucleation and growth [19].

Magnetic characteristics are greatly affected by the size of the nanoparticles and changes in size distribution by modifying some of the parameters, including the coercivity (H_c), remanent magnetization (M_r), and saturation magnetization (M_s). Moreover, the surface and interface properties of the nanoparticles might

be changed during the calcification process which in turn alters the magnetic behavior of the nanoparticles in addition to the above-mentioned processes; the surface oxidation, surface reconstruction, spin disorder, and magnetic coupling processes taking place on the surface of nanoparticles are all related to the calcification process, which is closely related them [20]. The calcification process is also accompanied by phase transitions and alterations in the crystalline structure of magnetic nanoparticles as is found with the phase transition of iron oxide maghemite or hematite into maghemite or hematite, respectively, in the presence of heat [21].

Nanoparticles grow in a directed manner during the calcification process resulting in different magnetic properties with the magnetic moments existing along the crystallographic directions. Conversely, conditioning creates defects and disturbances on the magnetic properties. E.g., lattice vacancies, dislocations, grain boundaries, which are created during the calcination process influence the magnetic field structure, the rotational process and the magnetic relaxation process of the magnetic nanoparticle. The calcification process influences the thermal stability and coercive strength and also promotes crystallization and granular development. The calcification process is regarded as an essential and significant action in enhancing the characterization of magnetic nanoparticles to be used in numerous applications like magnetic recording, magnetic sensors, and biomedical imaging among others because it is attained by enhancing the magnetic parameters [22–34].

PVA cobalt ferrite composites have already been prepared and investigated. As an example, Rashidi et al., 2016 [35] prepared the composite by mechanical alloying, which resulted in magnetic properties according to milling time. On the same note, Garcias-Cerda et al. (2007) [36] also made composite films and showed the reliance of their characteristics on the concentration of ferrite. The current work is characterized by the emphasis it placed on the pre-calcination temperature of the ferrite nanoparticles on the ultimate characteristics of the composite, a factor that has not been fully elaborated in the previous works. We show that the temperature of calcification can

be employed as an accurate means of modulating the dielectric constant of the composite.

This research is important as it provides valuable insights into how calcination temperature affects the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles embedded in a polyvinyl alcohol matrix. Understanding these effects is crucial for improving the performance of nanomaterials in a variety of applications, including sensors, magnetic storage, and biomedical devices. The study helps us to better understand how to optimize the properties of these nanocomposites, offering potential solutions for advanced technological and medical uses.

2. Experimental

Using an aqueous solution of cobalt nitrate and iron nitrate, with citric acid as a fuel, an ammonia solution was added until a pH of 7 was attained in the sol–gel auto combustion process. The mixture of metal nitrates and fuel (often in a molar ratio of 1:2:3). This mixture was heated to 80 °C on a magnetic stirrer while being continuously stirred to generate a viscous gel. After two hours of heating at 150 °C the gel undergoes self-propagating combustion that enabling the formation of ferrites. The resulting loose powder was thoroughly crushed and then calcined at 600 and 900 °C.

PVA granules (20 g) was added slowly to 100 ml of distilled room temperature water while stirring to prevent clumping. For complete dissolution, the solution put on a heated plate of magnetic stirrer at temperature 60 to 80 °C. The solution was held at this temperature for approximately five to seven hours to ensure full solubilization, by which point it turned transparent.

X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the crystalline structure of the prepared powders using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer with a voltage of 40 kV and a current of 30 mA, with $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) radiation. The scan was carried out in the 2θ (20–80)° range. A JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope (SEM) was used to find out the morphology and the particle size. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) method of surface area determination was used on a Quantachrome NOVA 2200e surface area analyzer to determine the specific surface

area of the powders. Measurement of magnetic properties at room temperature was done with a Lake Shore 7404 Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The dielectric characteristics of the PVA/ CoFe_2O_4 composites were measured at a frequency of 100 Hz to 5 MHz on Agilent 4284A Precision LCR meter.

The experimental conditions were carefully selected based on established chemical principles and previous studies to ensure the synthesis of high-quality nanoparticles. The pH was adjusted to 7 to ensure the complete precipitation of metal ions and the formation of a homogeneous gel, which is optimal for the hydrolysis and condensation reactions in the sol-gel method. The 1:2:3 molar ratio of Co/Fe/fuel was chosen to provide a sufficient amount of fuel (citric acid) for a complete auto-combustion process, promoting the formation of the pure spinel phase while minimizing secondary phases. The calcination temperatures of 600 and 900 °C were selected to study the effect of the structural evolution from a nanocrystalline phase (at 600 °C) to a more well-defined crystalline structure (at 900°C) on the final properties of the nanocomposite.

A deliberate two-step methodology was employed to fundamentally understand the relationship between the nanoparticle filler and the final composite material. First, the standalone cobalt ferrite (CoFe_2O_4) powder was characterized (via XRD, SEM, BET) to establish its intrinsic properties (crystallite size, morphology, surface area) and their dependence on calcination temperature. These baseline properties are critical as they govern the subsequent behavior of the nanoparticles. Second, these well-characterized nanoparticles were embedded into the polyvinyl alcohol (PVA) matrix to investigate the composite's properties. The role of PVA is not passive but critical to the measurements. For the magnetic characterization (VSM), the PVA matrix acts as a separator, preventing nanoparticle agglomeration. This allows for the measurement of the magnetic response of largely isolated particles, thus providing a more accurate reflection of the size-dependent effects. For the optical measurements (UV-Vis), the measured band gap is a property of the composite system as a whole, arising from the electronic interactions between the ferrite filler and the polymer matrix.

Therefore, PVA is not merely a transparent medium but an active component that influences the final optical properties of the system.

3. Results and discussions

Fig. 1 shows the XRD results of the cobalt ferrite nanoparticles as-dried particles obtained at different temperatures (room temperature, 600, and 900 °C). XRD verified that the synthesized as-prepared and calcined CoFe_2O_4 were their crystal structure face-centered cubic (FCC) and phase identification with JCPDS card no. 22-1086 as shown in Fig. 1. The XRD analysis indicates that the result mostly indexed to CoFe_2O_4 with the miller indices of the reflection planes of (220), (311), (222), (400), (422), and (511). This pattern was also validated by previously studies [25, 26].

In comparison to the pure ferrite sample, the XRD peaks are wider, and this is correlated with the size of the nanocrystallite. As demonstrated in Fig. 1, calcination was carried out to eliminate secondary phases and remove internal stress that accompanying with the preparation of nanocobalt ferrite. When cobalt ferrite is calcined, the highest peak associated with the (311) plane which exhibits a higher diffraction angle increases with calcination as shown in Fig. 1. Also, Fig. 1 clearly illustrates shift of the highest peak (311) towards to higher 2θ angles, which suggests that there is a change in lattice constant with

rising calcined temperature. When the calcined temperature reaches 600 °C, the peaks in the XRD pattern for CoFe_2O_4 become sharper, and their FWHM (full width at half maximum) decreases, indicating an increase in crystallite size. Based on the Williamson Hall (W-H) plot [27–29] (Fig. 2), the crystallite size and strain of the prepared CoFe_2O_4 are 44 nm and 0.00133 respectively. As seen in Fig. 2, it is observed that the crystallite size and strain also changes with the calcined temperature.

The crystallite size increased from 44 nm at room temperature to 56.68 and 73.1 nm at 600, and 900 °C as shown in Table 1. The growth of crystal size is attributed to the calcination process. This growth causes internal strains within the material. Due to differences in thermal expansion rates and grain boundaries, the characteristics of cobalt ferrite changed as the calcination temperature increased. The resulting lattice constants (a) of all powders are displayed in Table 1. It is evident that as the calcined temperature increased, the lattice constant increased. Thermal expansion of the crystal lattice resulted from increasing temperature, causing an increasing in the lattice constant. The X-ray density (ρ_x) results are illustrated in same Table. A slight decrease in X-ray density value is indicated with increasing temperatures. This result may be attributed to changes in crystal size

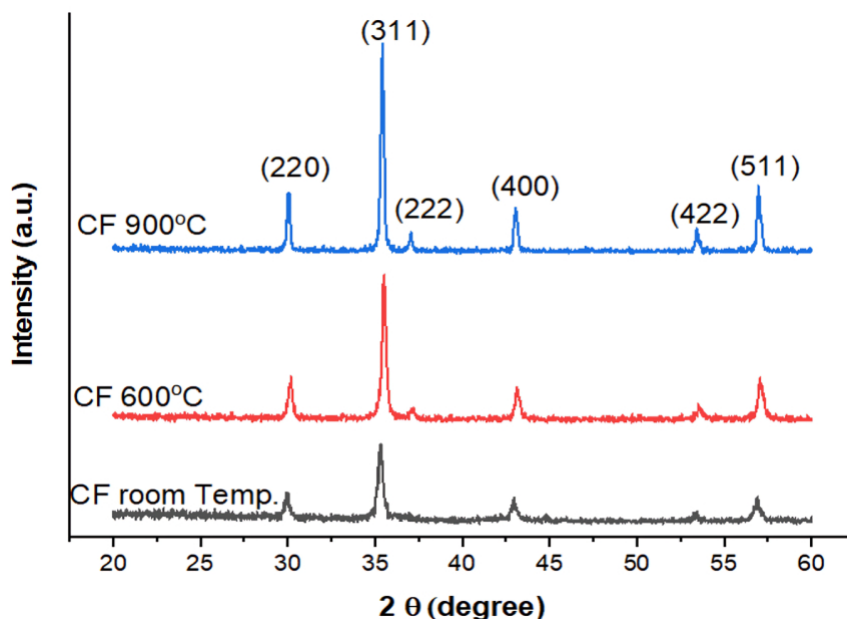


Fig. 1. XRD of CF (a) at room temperature, calcined at 600 and 900 °C

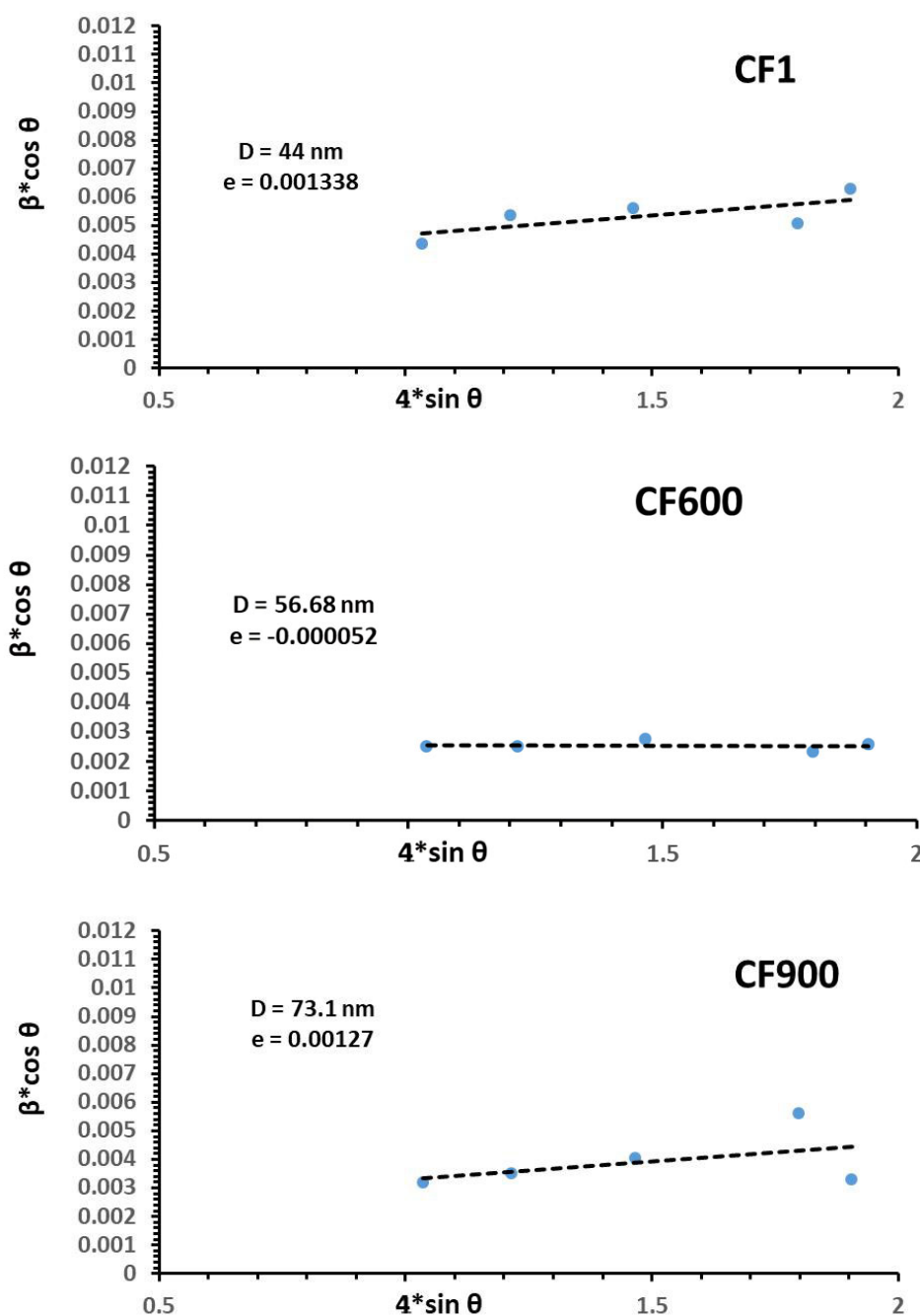


Fig. 2. W-H plot of CF at room temperature, calcined at 600 and 900 °C

and lattice parameters. Surface area per unit mass is called specific surface area (S) and its results are also listed in Table 1. The specific surface area values of room temperature and calcined powders have been reported to range between 26.1–15.6 (m^2/gm) as the calcined temperature increases.

This reduction is attributed to crystal size growth and particle agglomeration. In addition, the calculated values of hopping lengths for

A-site (L_A) and B-site (L_B) are listed in Table (1). The hopping lengths of A-site and B-site are influenced by temperature. L_A and L_B were increased due to an expanding lattice parameter because of thermal expansion in which greater spacing between ions. The results of ionic radii (r_A) and (r_B) depending on oxygen positional parameter μ ($= 0.0375 \text{ nm}$) and its radius of 0.135 nm are given in Table 1. Increasing

Table 1. Crystallite size D , strain, lattice constants (a), X-ray density (ρ_x), Specific area (S), the hopping lengths for A-site (L_A) and B-site (L_B), packing factor (p), and the tetrahedral (r_A) ionic radii and octahedral ionic radii (r_B)

Samples	CF1	CF600	CF900
Crystallite size D (nm)	44.001	56.681	73.123
Strain	0.001338	-0.00005	0.00127
Lattice constant a (Å)	8.374	8.404	8.420
X-ray density ρ_x (g/cm ³)	5.306	5.268	5.219
Specific area (S) (m ² /gm)	26.125	19.914	15.615
L_A (Å)	3.646	3.626	3.634
L_B (Å)	2.977	2.961	2.967
r_A (Å)	0.463	0.467	0.473
r_B (Å)	0.743	0.748	0.755
packing factor (p)	17.421	22.413	28.912

the calcination temperature of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) leads to a larger ionic radius due to the expansion of the lattice. The packing factor (P) is a measure of how efficiently atoms are arranged in a crystal structure. The value of packing factor increases with higher calcination temperature due to enhanced crystallinity and particle growth as shown in Table 1. This growth leads to improve bulk density and higher packing factor, which is attributed to the heating of nanoparticles. The angle and the distance between atoms was determined with the help of the analysis using the HighScore Expert software. Also, the same program produced the Texture Coefficients and they were calculated using the following relationship provided in Equation [30, 31]:

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{((h^2 / a^2) + (k^2 / b^2) + (l^2 / c^2))}. \quad (1)$$

Where I_0 is the identified phase's XRD peak intensity, the peak intensities for all XRD are I_1, I_2, \dots, I_n .

FESEM images of CF nanoparticles annealed at various temperatures are displayed in Fig. 3. Images taken at room temperature showed that the fine particles were clumped together and had a spherical form. Due to the significant volume of gases released during combustion, pores or cavities were visible in the photographs of every sample. The porous network shown in Fig. 3 is a confirmed finding that is closely related to those powders prepared by combustion. As seen in Fig. 3, the nanoferrite particle size increased with the calcined temperature. At 900 °C, it is about 57.32 % (= 900/1570) of CoFe_2O_4 melting point (1570 °C), it is seen that the particle

developed from separated single nanoparticles to compact nanoparticle granules. The micrometric aggregation shown in Fig. 3 can be explained by the occurrence of interaction between magnetic particles, especially at high temperatures, which could be primarily responsible for the occurrence of agglomerations [32–33]. Therefore, these nanoparticles exploit the thermal energy resulting from the calcination process to agglomerate, which results in the formation of larger granular particles. Fig. 4 displays the UV spectra of the PVA and PVA/CF composite. PVA's absorbance spectrum exhibits a distinctive peak at 200 nm that is related to the remaining acetate groups [34]. With a minor band position variation, the CF embedded PVA solutions exhibit every band seen in neat PVA and CF. As a result, the UV-vis spectra revealed relatively little absorbance in the visible wavelength range and primarily in the UV region. Using the Tauc plot as shown in Fig. 5, the energy gap for the PVA was found to be 3.87 eV, whereas it dropped to 3.1 eV for the PVA/CF composite where the cobalt nanoferrite was calcinated at 600 °C. As the degree of calcification of the ferrite increased, the energy gap began to increase, reaching 3.33 eV at 900 °C as shown in Fig. 6. Increasing the degree of calcination can cause significant changes in the crystal structure.

At low degrees of calcination, the degree of agglomeration in the nanoparticles is high, with crystallization being incomplete (as shown in Fig. 1 (XRD)), which leads to limiting the role and effectiveness of these nanoparticles. These obstacles can be overcome by increasing the degree of calcination, which in turn leads

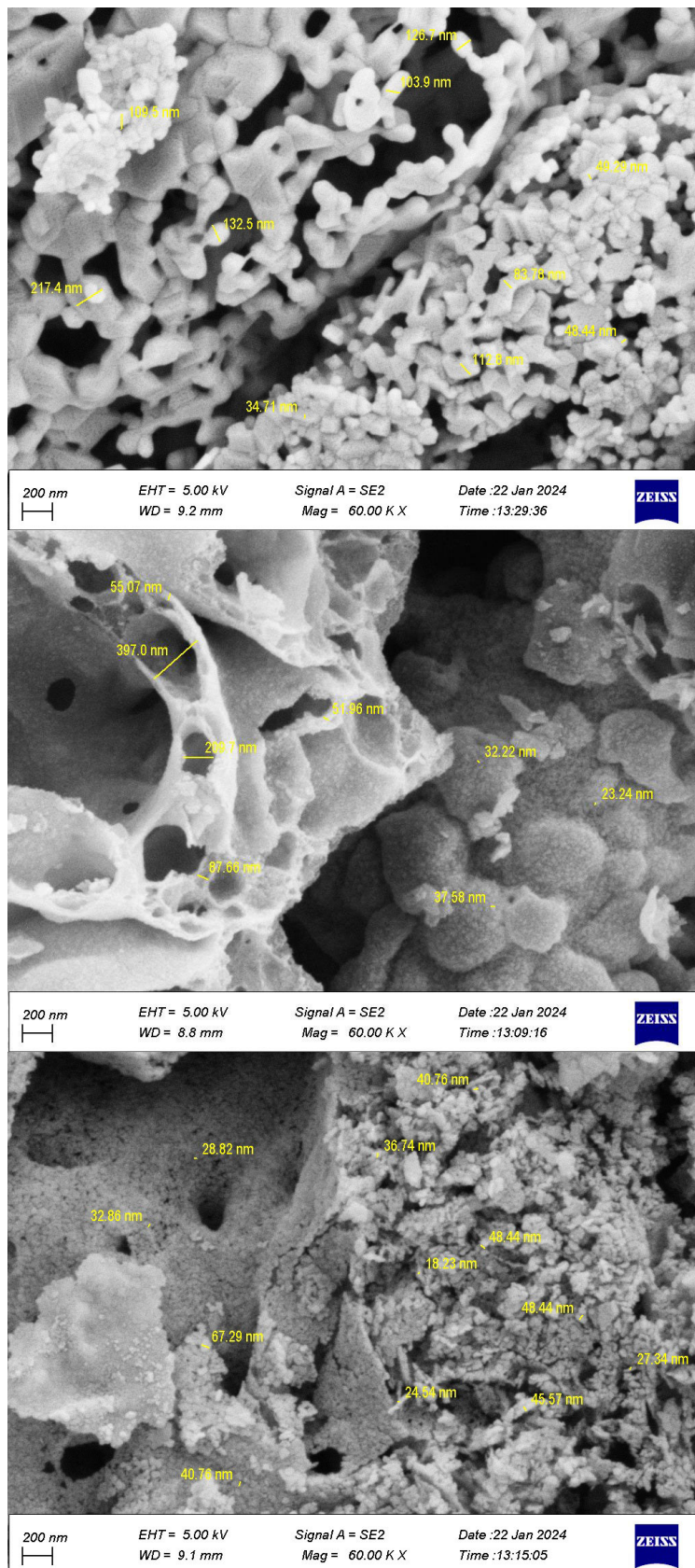


Fig. 3. Field Emission Scanning electron microscopy (FESEM) of CF at room temperature, calcined at 600 and 900 °C

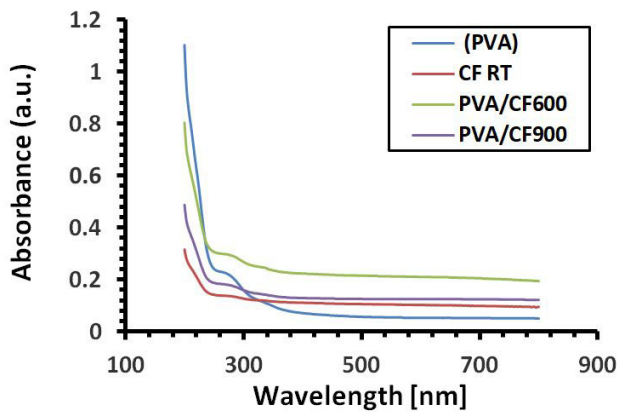


Fig. 4. UV-Vis spectra of PVA and PVA/CF composites

to an increase in the energy gap due to the phenomenon of quantum confinement. On the other hand, increasing calcination can affect the surface chemistry, as it leads to the removal of contaminants and surface defects such as oxygen vacancies, thus increasing the energy gap. Hysteresis loops (M - H curves) for PVA/CF composites are displayed in Fig. 6. The loops show saturation at 10000 Oe applied field. While the H_c values were noticeably high, the M_s and M_r values are low, most likely due to the influence of the small particle size. As the calcination temperature of cobalt ferrite increased, the saturation and remnant magnetizations increased, while the

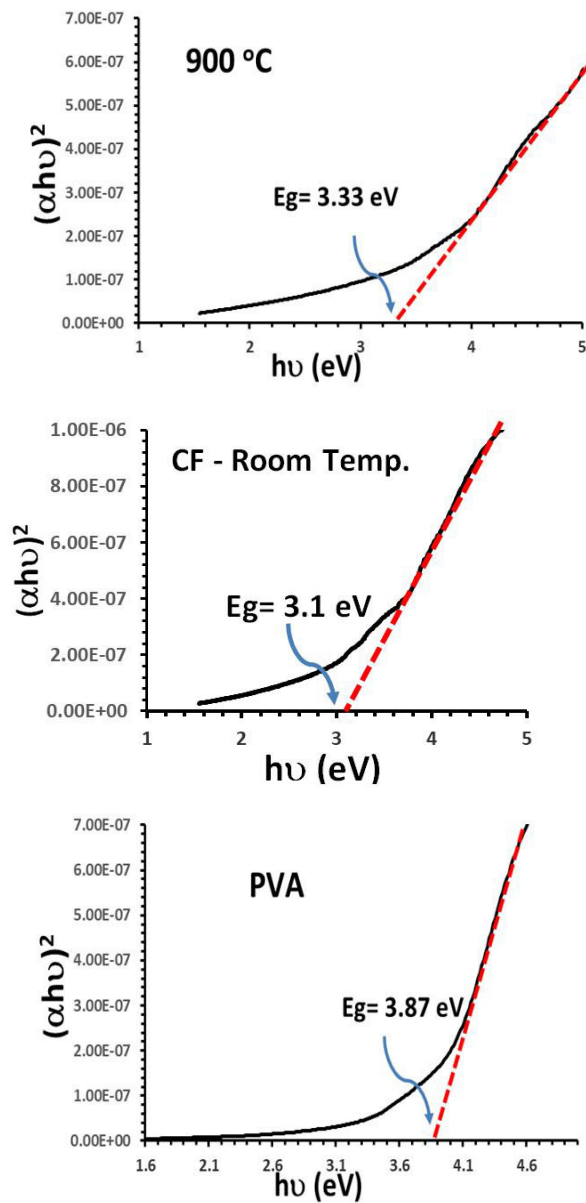


Fig. 5. Tauc plot of PVA and PVA/CF composites

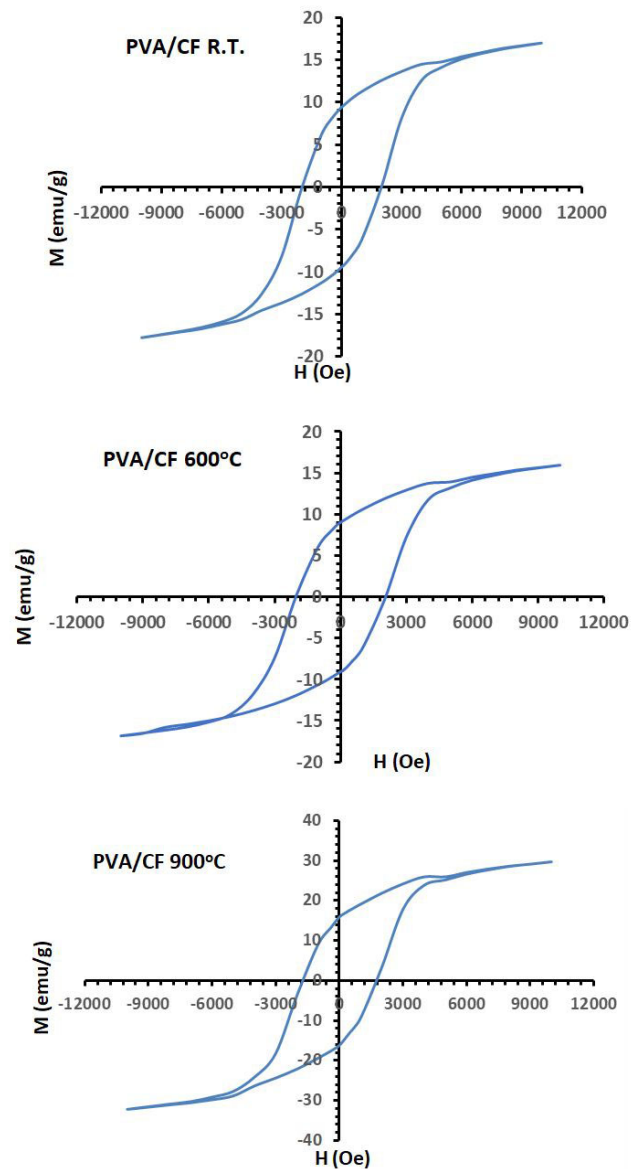


Fig. 6. M - H loop of PVA/CF composites

coercivity decreased, as shown in Fig. 6. Calcination improves the crystallinity and intermolecular interaction of ferrites, where the crystallized materials mean a more efficient alignment of magnetic moments within the crystalline lattice, leading to higher magnetization. Also, calcination can reduce structural defects such as vacancies, dislocations, and grain boundaries in the CF that disrupt the alignment of magnetic moments.

The calcination of CF at high temperatures resulted in minimized defects. Together, these factors provide calcined ferrite materials with their improved magnetic characteristics and increased magnetization. The reduction of internal stresses, enhanced crystallinity, reduced structural defects, and composition optimization brought about by the calcination process are responsible for the overall decrease in coercivity seen with calcined CF. The effect of calcination temperature on the dielectric constant (ϵ) and dielectric loss of CF is shown in Fig. 7 and 8. The Fig. 7 shows the decrease of ϵ with increasing frequency and it increase with increasing degree of ferrite calcination. The Fig. 7 also shows that the dielectric constant of the PVA/CF600 composite appeared higher than that of the pure PVA, and its value increased more when the

degree of calcination of the ferrite increased to 900 °C (PVA/CF900).

Table 2 summarizes the key magnetic parameters derived from the hysteresis loops for all samples. As indicated in the table, the saturation magnetization (M_s) exhibits a clear increase with rising calcination temperature, from 55.3 emu/g for the as-prepared sample (PVA/CFRT) to 81.3 emu/g for the sample treated at 900 °C (PVA/CF900). This enhancement is attributed to the improved crystallinity and growth of the nanoparticles. In contrast, the coercivity (H_c) decreases from 1350 to 860 Oe. This reduction is a typical behavior for ferrite nanoparticles as they grow larger and transition from a single-domain to a multi-domain magnetic structure.

The inhomogeneous microstructure and the superexchange connections are attributed to the dielectric behavior. The ascent and descent of the dielectric constant are significantly influenced by the grain boundaries. Furthermore, it was shown that the grain boundaries are more effective at lower frequencies. The grain effect in dielectric medium prevails at low frequency because the grain boundaries are low conductivity, while the grains are conductive. Because of the charge

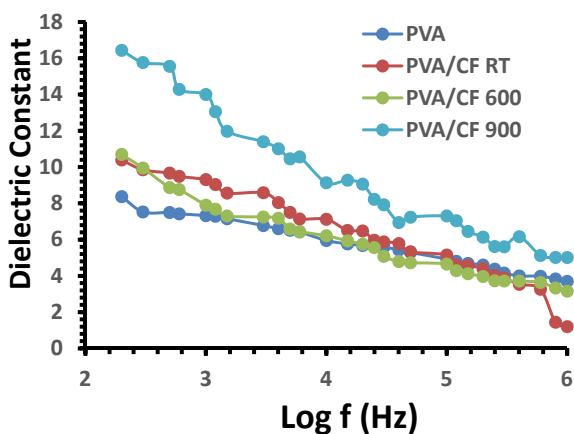


Fig. 7. Dielectric constant of PVA and PVA/CF composites

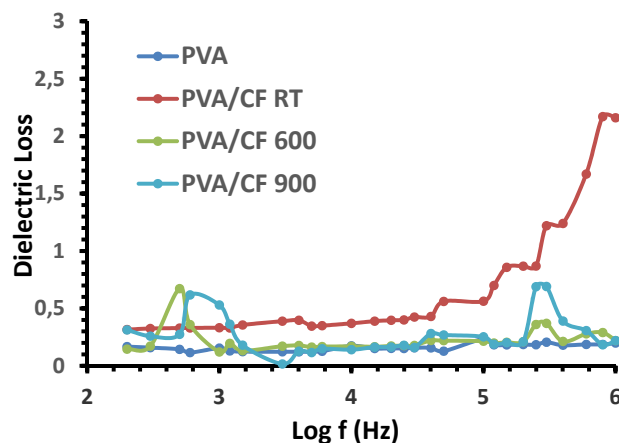


Fig. 8. Dielectric constant of PVA and PVA/CF composites

Table 2. Magnetic parameters of the PVA/CoFe₂O₄ nanocomposite samples

Sample	Saturation Magnetization (M_s) (emu/g)	Coercivity (H_c) (Oe)	Remanence (M_r) (emu/g)
PVA/CFRT	55.3	1350	23.4
PVA/CF600	68.7	1150	28.5
PVA/CF900	81.3	860	22.1

carriers, polarization becomes much slower in the high-frequency region when an AC field is applied. The reason for this result is that the particle suffers changes from separated single particles to compact nanoparticle granules. As frequency increases, dielectric loss decreases as seen in Fig. 8, where the interface that separates conductive from insulating nature plays a significant role. This is shown by the fact that PVA/CF nanocomposites exhibit a higher dielectric loss than the PVA, which could be attributed to the micro-mechanical stress, and effect of surface depolarization domain wall. The low conductivity and dielectric loss in pure PVA is due to the amorphous nature of the surface, which can be avoided by charge transfer from the ligand to the metal added in the PVA chain, which leads to increased packing density and probabilistic, which supports dielectric behavior.

The observed increase in the dielectric constant of the composite with higher ferrite calcination temperature is a highly desirable property for numerous technological applications. Materials with a high dielectric constant are required for the fabrication of embedded capacitors in electronic devices, as they allow for storing more energy in a smaller volume. They also play a critical role in microwave absorption and electromagnetic interference (EMI) shielding applications, where the material's ability to store electrical energy contributes to the dissipation of unwanted electromagnetic wave energy. The ability to tune the band gap of the composite opens doors for applications in optoelectronics. For instance, a material with a tunable band gap could be used in photosensors or in photocatalysis, where the band gap value determines the wavelength of light the material can efficiently absorb and interact with. The increase in the band gap we observed could enhance the material's stability under high electric fields and reduce leakage currents in electronic devices.

4. Conclusion

The investigation into the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles embedded in a polyvinyl alcohol (PVA) matrix under varying calcination temperatures has demonstrated the significant influence of thermal treatment on the material's

properties. The study showed that increasing calcination temperature from room temperature to 900 °C enhances the crystallinity and magnetic characteristics of the nanocomposite. The crystallite size increased, and structural defects were minimized, leading to improved magnetization and reduced coercivity. Notably, the dielectric constant and loss also exhibited a temperature-dependent enhancement, with higher calcination temperatures contributing to superior material performance. These findings underline the critical role of the calcination process in optimizing the magnetic and dielectric behavior of PVA/ CoFe_2O_4 composites for potential applications in areas such as energy storage, biomedical imaging, and magnetic sensors. Furthermore, the study highlights the synergistic effect between the polymer matrix and magnetic nanoparticles, offering an insight into the design of advanced nanocomposites with tunable properties. Thus, the research opens avenues for further exploration into the tailoring of magnetic and dielectric properties in nanocomposite systems for specialized applications.

Author contributions

Noor A. Saeed and Mudatheer M. Al-Slivani conceived the study and designed the experiments. Wafaa A. Hussain performed the synthesis and characterization. Mukhlis M. Ismail analyzed the data. All authors wrote and reviewed the manuscript.

References

1. Romero-Fierro D., Bustamante-Torres M., Bravo-Plascencia F., Magaña H., Bucio E. Polymer-magnetic semiconductor nanocomposites for industrial electronic applications. *Polymers*. 2022;14(12): 2467. <https://doi.org/10.3390/polym14122467>
2. Shivamurthy S., Yashas R., Shahmoradi B., Wantala K., Shivaraju H. P. Potentiality of polymer nanocomposites for sustainable environmental applications: a review of recent advances. *Polymer*. 2021;233: 124184. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124184>
3. Popova V., Dmitrienko E., Chubarov A. Magnetic nanocomposites and imprinted polymers for biomedical applications of nucleic acids. *Magnetochemistry*. 2023;9(1): 12. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010012>
4. Ziedan W., Hussain W. A., Ismail M. M. Porous adsorbent based on kaolin and nanomagnetic cobalt ferrite for effective removal of Pb(II) from wastewater. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2024;37: 587–596. <https://doi.org/10.1007/s10948-024-06700-1>
5. Hussain W. A., Al-Mosawe E. H. A., Ismail M. M.,

- Alwan L. H. Porous biphasic calcium phosphate for biomedical application. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. 2021;49: 101–110. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jbbbe.49.101>
6. Hashim F. S., Ismail M. M., Hussain W. A. Tri-calcium phosphate (nanoparticles/nanofibers)/PVA for bone tissue engineering. *Acta Physica Polonica A*. 2021;140(4): 337–343. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.140.337>
7. Assim F., Al-Mosawe E. H. A., Hussain W. A. Studying the physical and biological characteristics of denture base resin PMMA reinforced with ZrO₂ and TiO₂ nanoparticles. *Karbala International Journal of Modern Science*. 2022;8(4): 503–513. <https://doi.org/10.33640/2405-609x.3268>
8. Ismail M. M., Hussain W. A., Hashim F. S. Bio-application of poly (vinyl alcohol)/biphasic calcium phosphate scaffold as bone tissue replacement. *Current Materials Science*. 2022;15(3): 271–279. <https://doi.org/10.2174/2666145415666220330110601>
9. Taher S. Y., Hussain W. A. The effect of acidic treatment of carbon fiber on denture mechanical properties. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1879(3): 032082. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032082>
10. Hussain W. A., Ismail M. M., Taher S. Incorporation of treated woven carbon fiber to methacrylate resin for heat-cured acrylic denture composite. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. 2022;56: 153–164. <https://doi.org/10.4028/p-627g18>
11. Hussain W. A., Jawad S. M. H. A., Hannon S. A Effect of carbon fibre layer with alumina and tri calcium phosphate on mechanical properties of denture base. *International Journal of Nano and Biomaterials*. 2021;10(1): 22–33. <https://doi.org/10.1504/ijnbm.2021.114691>
12. Saha M., Mukherjee S., Bera P., Seikh Md. M., Gayen A. Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of spinel MFe₂O₄ (M = Co and Zn) nanoparticles synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method. *Ceramics International*. 2022;48(23): 35719–35732. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.058>
13. Salih S. J., Mahmood W. M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: from synthesis to application. *Heliyon*. 2023;9(12): e16601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
14. Ravinder D., Hashim M., Upadhyay A., ... Khalilullah A. Structural, elastic and magnetic properties of Co-Mg nanoferrites. *Solid State Communications*. 2022;342: 114629. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114629>
15. Ismail M. M., Jaber N. A. Structural analysis and magnetic properties of lithium-doped Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2018;31(6): 1917–1923. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4428-3>
16. Ismail M. M., Jaber N. A. Structural and elastic properties of nickel–zinc ferrite nano-particles doped with lithium. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2018;40(5): 250. <https://doi.org/10.1007/s40430-018-1164-y>
17. Rafeeq S. N., Ismail M. M., Sulaiman J. M. A. (2017). Magnetic and dielectric properties of CoFe₂O₄ and Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles synthesized using sol-gel method. *Journal of Magnetism*. 2017;22(3): 406–413. <https://doi.org/10.4283/jmag.2017.22.3.406>
18. Farzaneh S., Hosseinzadeh S., Samanipour R., Hatamie S., Ranjbari J., Khojasteh A. Fabrication and characterization of cobalt ferrite magnetic hydrogel combined with static magnetic field as a potential bio-composite for bone tissue engineering. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2021;64: 102525. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102525>
19. Basak M., Rahman Md. L., Ahmed Md. F., Biswas B., Sharmin N. Calcination effect on structural, morphological and magnetic properties of nano-sized CoFe₂O₄ developed by a simple co-precipitation technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;264: 124442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124442>
20. Mahdi S. H., Jassim W. H., Hamad I. A., Jasima K. A. Epoxy/silicone rubber blends for voltage insulators and capacitors applications. *Energy Procedia*. 2017;119: 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.059>
21. Aleabi S. H., Watan A. W., Salman E. M.-T., Jasim K. A., Shaban A. H., AlSaadi T. M. The study effect of weight fraction on thermal and electrical conductivity for unsaturated polyester composite alone and hybrid. *AIP Conference Proceedings*. 2018;1968(1): 020019. <https://doi.org/10.1063/1.5039178>
22. Hu P., Chang T., Chen W.-J., ... Volinsky A. A. Temperature effects on magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by the sol-gel explosion-assisted method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;773: 605–611. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.238>
23. Purnama B., Wijayanta A. T., Suharyana. Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles. *Journal of King Saud University – Science*. 2019;31(4): 956–960. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.07.019>
24. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*. 2012;7(1): 144. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-144>
25. Hashim M., Ahmed A., Ali S. A., ... Ravinder D. Structural, optical, elastic and magnetic properties of Ce and Dy doped cobalt ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;834: 155089. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155089>
26. Hashim M., Boda N., Ahmed A., ... Nasir M. Influence of samarium doping on structural, elastic, magnetic, dielectric, and electrical properties of nanocrystalline cobalt ferrite. *Applied Physics A*. 2021;127(7): 526. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04686-4>
27. Ismail M. M., Jaber N. A. Effect of Li doping on the microstructure and some physical properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Surface Review and Letters*. 2018;25(03): 1850076. <https://doi.org/10.1142/s0218625x18500762>
28. Salman O. N., Agool I. R., Ismail M. M. Preparation of the scattering layer based on TiO₂ nanotube and their dye sensitized solar cell applications. *Applied Physics A*. 2017;123(6). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1012-4>
29. Ismail M. M., Shaker S. S., Kamil R. A. Influence of pulse laser energy on structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ and CoLa_{0.01}Fe_{1.99}O₄ thin films. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2023;12(3): 033005. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acc136>
30. Al-Slivani M. M., Hammoud M. A., Abed M. A. Partial substitution effect of silver on the structural and electrical properties of high temperature superconductor

($\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}-\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$). *Ochrona Przed Korozja*. 2025;68(1): 15–20. <https://doi.org/10.15199/40.2025.3.2>

31. Al-Slivani M. M., Hammoud M. A., Abed M. A. Double partial substitution effect of silver (Ag) and strontium (Sr) on the structural and electrical properties of high temperature $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ superconductor. *Functional Materials*. 2025;32(1): 42–49. <https://doi.org/10.15407/fm32.01.42>

32. Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni–Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321(12): 1898–1903. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.12.005>

33. To Loan N. T., Hien Lan N. T., Thuy Hang N. T., ... Van Tran T. CoFe_2O_4 nanomaterials: effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-fenton properties. *Processes*. 2019;7(12): 885. <https://doi.org/10.3390/pr7120885>

34. Guirguis O. W., Moselhey M. T. H. Optical study of poly(vinyl alcohol)/hydroxypropyl methylcellulose blends. *Journal of Materials Science*. 2011;46(17): 5775–5789. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5533-5>

35. Rashidi S., Ataie A. Structural and magnetic characteristics of PVA/ CoFe_2O_4 nano-composites prepared via mechanical alloying method. *Materials Research Bulletin*. 2016;80: 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.021>

36. García-Cerda L. A., Escareño-Castro M. U., Salazar-Zertuche M. Preparation and characterization of polyvinyl

alcohol–cobalt ferrite nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007;353(8–10): 808–810. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.046>

Information about the authors

Noor A. Saeed, M.Sc., Assistant Lecturer, Researcher, Department of Applied Physics, College of Applied Science, University of Technology (Baghdad, Iraq).

<https://orcid.org/0009-0001-0488-7230>
as.22.57@grad.uotechnology.edu.iq

Wafaa A. Hussain, PhD, Professor, Department of Applied Physics, College of Applied Science, University of Technology (Baghdad, Iraq).

<https://orcid.org/0000-0002-0994-9381>
100067@uotechnology.edu.iq

Mukhlis M. Ismail, PhD, Professor, Department of Applied Physics, College of Applied Science, University of Technology (Baghdad, Iraq).

<https://orcid.org/0000-0002-7834-4191>
mmismail009@gmail.com

Mudatheer M. Al-Slivani, M.Sc., Assistant Lecturer, Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, Al-Furqan University (Mosul, Iraq).

<https://orcid.org/0009-0004-5231-7461>
mudatheeralslivani@gmail.com

Received September 2, 2025; approved after reviewing December 4, 2025; accepted for publication January 15, 2026; published online April 01, 2026.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13555>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

О формировании метастабильной фазы Ag_2Si в пленке Ag-Si , полученной ионно-лучевым распылением

К. А. Барков¹✉, В. В. Бабаков¹, Г. П. Потуданский¹, С. А. Ивков¹, Я. А. Пешков¹,
И. В. Польшин¹, Е. С. Керсновский¹, С. Ю. Хыдырова², К. М. Моисеев², И. Е. Занин¹,
А. К. Пелагина¹, Н. С. Буйлов¹, Tran Van Tu³, А. Е. Никонов⁴, А. В. Ситников⁴

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

²ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»,
2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва 105005, Российская Федерация

³University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh city,
217 Hong Bang Street, Wars 11, District 5, HCMC, Viet Nam

⁴ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Нанокондитные пленки на основе соединения Ag-Si находят применение во многих областях науки и технологий. Однако процесс их изготовления может сопровождаться образованием силицидов и метастабильных фаз. В связи с чем возникает задача развития методов их идентификации. В данной работе мы попытались решить эту задачу с применением методов рентгеновской дифракции, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теоретических расчетов плотности электронных состояний для пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученной методом ионно-лучевого распыления составной мишени.

Экспериментальная часть: В результате комплексных исследований выявлена наногранулированная структура пленки со средним размером частиц серебра ~15 нм, разделенных матрицей на основе фаз аморфного кремния $a\text{-Si}$, SiO_2 и субоксида $\text{SiO}_{1.3}$, а также фазы силицида серебра. Сравнение экспериментального рентгеновского эмиссионного $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ с теоретически рассчитанными спектрами фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si показывает наилучшее согласие со спектром фазы Ag_2Si . Более того, фаза Ag_2Si была обнаружена в работах других авторов.

Выводы: Таким образом, на основе данных рентгеновской дифракции, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также теоретических расчетов плотности электронных состояний, установлено, что в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученной ионно-лучевым распылением формируется метастабильная фаза Ag_2Si .

Ключевые слова: метастабильные фазы на основе Ag-Si , AgSi_3 , Ag_2Si , Ag_3Si , силициды серебра, ионно-лучевое распыление, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС), плотность электронных состояний (ПЭС)

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

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

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

© Барков К. А., Бабаков В. В., Потуданский Г. П., Ивков С. А., Пешков Я. А., Польшин И. В., Керсновский Е. С., Хыдырова С. Ю., Моисеев К. М., Занин И. Е., Пелагина А. К., Буйлов Н. С., Tran Van Tu, Никонов А. Е., Ситников А. В., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Барков К. А., Бабаков В. В., Потуданский Г. П., Ивков С. А., Пешков Я. А., Польшин И. В., Керсновский Е. С., Хыдырова С. Ю., Моисеев К. М., Занин И. Е., Пелагина А. К., Буйлов Н. С., Tran Van Tu, Никонов А. Е., Ситников А. В. О формировании метастабильной фазы Ag_2Si в пленке Ag-Si , полученной ионно-лучевым распылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;(1): 15–. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13555>

For citation: Barkov K. A., Babakov V. V., Potudansky G. P., Ivkov S. A., Peshkov Ya. A., Polshin I. V., Kersnovsky E. S., Khydyrova S. Y., Moiseev K. M., Zanin I. E., Pelagina A. K., Buylov N. S., Tran Van Tu, Nikonov A. E., Sitnikov A. V. On the formation of the Ag_2Si metastable phase in an Ag-Si film obtained by ion-beam sputtering. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;(1): 15–. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13555>

1. Введение

Нанокompозитные пленки Ag-Si в настоящее время нашли применение в технологии изготовления SERS-подложек (Surface-enhanced Raman spectroscopy) [1–6], плазмонных отражателей [7, 8], анодов литий-ионных аккумуляторов [9, 10], мемристорных структур [11–21], а также электрических синапсов для нейроморфных систем [22–24]. При этом диаграмма состояния системы Ag-Si имеет эвтектический тип, что должно приводить к формированию частиц серебра и кремния [25]. Однако при формировании наноструктурированных пленок Me-Si методами, которые характеризуются высокой энергией распыляемых частиц, возможно образование метастабильных соединений [26, 27] и твердых растворов, таких как Ag_2Si [28–30]. Кроме того, в базе данных Materials Project [31, 32] имеется информация о теоретически рассчитанных фазах AgSi_3 и Ag_3Si . О формировании соединений на основе Ag-Si с неизвестной кристаллической структурой сообщалось и работах [33, 34]. Однако все обнаруженные соединения на основе Ag-Si образовывались в виде наноразмерных частиц или аморфных преципитатов, что существенно уменьшает круг информативных методов диагностики и затрудняет идентификацию силицидов серебра. Поэтому в настоящей работе используется метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии для идентификации фаз силицида серебра в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученной методом ионно-лучевого распыления.

2. Методы

2.1. Методика получения пленки Ag-Si ионно-лучевым распылением

Пленка $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ толщиной около 1 мкм была получена на подложке Si (100) марки КДБ-12 методом ионно-лучевого распыления составной мишени из чистого Ag (99.99 %) и кремниевых навесок Si (КДБ-12). Для формирования пленки нужного атомного состава – $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, кремниевые навески шириной 10 мм размещались на поверхности серебряной пластины с зазором 18 мм.

Осаждение осуществлялось в вакуумной камере (остаточное давление 10^{-6} Торр). Более подробно методика получения пленок Ag-Si ионно-лучевым распылением описана в нашей предыдущей работе [35].

2.2. Методы исследования структуры и фазового состава

Атомный состав пленки определялся методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6380LV с приставкой для микроанализа INCA Energy 250 при энергии первичных электронов 5 кэВ. Такая величина энергии была выбрана для проведения элементного анализа исключительно в объеме пленки. Формирование РЭМ изображения проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Анализ формирования кристаллических фаз в образце $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ проводился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical Empyrean B.V. с $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучением $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$.

Фазовый состав пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ определялся с помощью уникальной методики ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), реализованной на спектрометре PCM-500. Метод УМРЭС позволяет получать информацию о распределении Si 3s состояний в валентной зоне на основе рентгеновского эмиссионного Si $L_{2,3}$ спектра [36, 37]. В результате моделирования экспериментальных спектров метод УМРЭС позволяет определить наличие фаз кристаллического и аморфного кремния, а также силицидов и оксидов кремния в поверхностных слоях от 10 до 120 нм [38].

2.3. Методика расчета плотности электронных состояний в валентной зоне

Расчеты плотности электронных состояний и рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ -спектров фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si проводились в рамках теории функционала плотности методом линейаризованных присоединённых плоских волн (ЛППВ). В данной работе расчеты были выпол-

нены с использованием обобщённого градиентного приближения PBE-GGA для обменно-корреляционной энергии в программном пакете Wien2k [39]. Кристаллический потенциал строился в виде полного потенциала (Full Potential), учитывающего анизотропию, что позволяет методом ЛППВ рассчитывать соединения с направленными ковалентными связями, такие как соединения на основе кремния.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Анализ элементного и фазового состава пленки Ag-Si

Анализ элементного состава пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ методом энергодисперсионной спектроскопии подтверждает соотношение $\text{Ag}:\text{Si} = 55:45$. В результате ионно-лучевого распыления составной мишени на основе Ag и Si при указанных режимах формируемая поверхность пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ имеет сплошную и однородную структуру с равномерной зернистостью и характерным размером зерен 50–200 нм, что видно на РЭМ снимке поверхности рис. 1а. Толщина пленки составляет ~ 0.8 мкм рис. 1б. Наногранулированная структура пленки чистого серебра объясняется спецификой технологии ионно-лучевого распыления, в процессе которого из мишени преимущественно выбиваются нанокластеры материала мишени размером несколько нанометров, которые обладают достаточно высокой энергией при попадании на подложку и могут образовывать метастабильные фазы. Поэтому для анализа присутствия метастабильных соединений в формируемой пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ были проведены рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования.

На рис. 2а представлены рентгеновские дифрактограммы ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, чистого Ag и поликристаллического кремния (поли-Si), а также фаз силицидов серебра AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si . Дифрактограммы фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si были рассчитаны теоретически с помощью программы Vesta [40] на основе элементарных ячеек, опубликованных в базах данных Springer Materials [41] и Materials Explorer [31, 32]. На рентгеновской дифрактограмме пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ наблюдаются дифракционные линии при значениях углов $2\theta = 37.98^\circ$ и 64.35° , соответствующие значениям межплоскостных расстояний $d = 2.367$ и 1.448 \AA . Перечисленные рефлексы связаны с отражениями от кристаллографических плоскостей Ag (111) и Ag (220) [ICDD (International Centre for Diffraction Data), PDF-2 Database, Card No. 00-004-0783]. При этом дифракционные рефлексы Ag в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ сильно уширены (ПШПВ Ag(111) = $0.66 \cdot 2\theta$ град.) по сравнению с аналогичными рефлексами в эталоне чистого серебра (ПШПВ Ag (111) = $0.12 \cdot 2\theta$ град.), что говорит о малом размере кристаллитов серебра, который согласно методу Дебая-Шеррера [42] составляет ~15 нм. Однако в области углов $39\text{--}40^\circ$ рефлекс Ag (111) имеет плечо. При этом в результате разложения рефлекса Ag (111) на линии дублета $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ функциями Лоренца действительно обнаруживается дополнительный рефлекс с межплоскостным расстоянием 2.314 \AA (верхняя вставка на рис. 2). В данной области углов находятся наиболее интенсивные рефлексы дифрактограмм фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si (рис. 2). Кроме того, рефлекс Ag (200) в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ уширен сильнее по сравнению с рефлексами Ag (111) и Ag (220), что хорошо видно по зависимости $\beta \times \cos \theta$ от $\sin \theta$

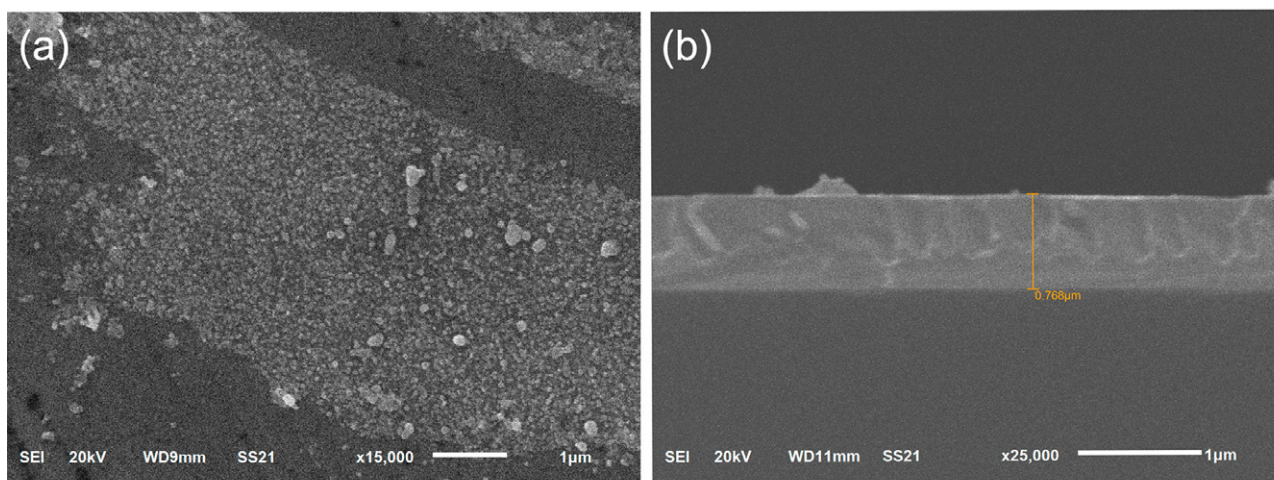


Рис. 1. РЭМ микрофотографии поверхности (а) и скола ионно-лучевой пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ (б)

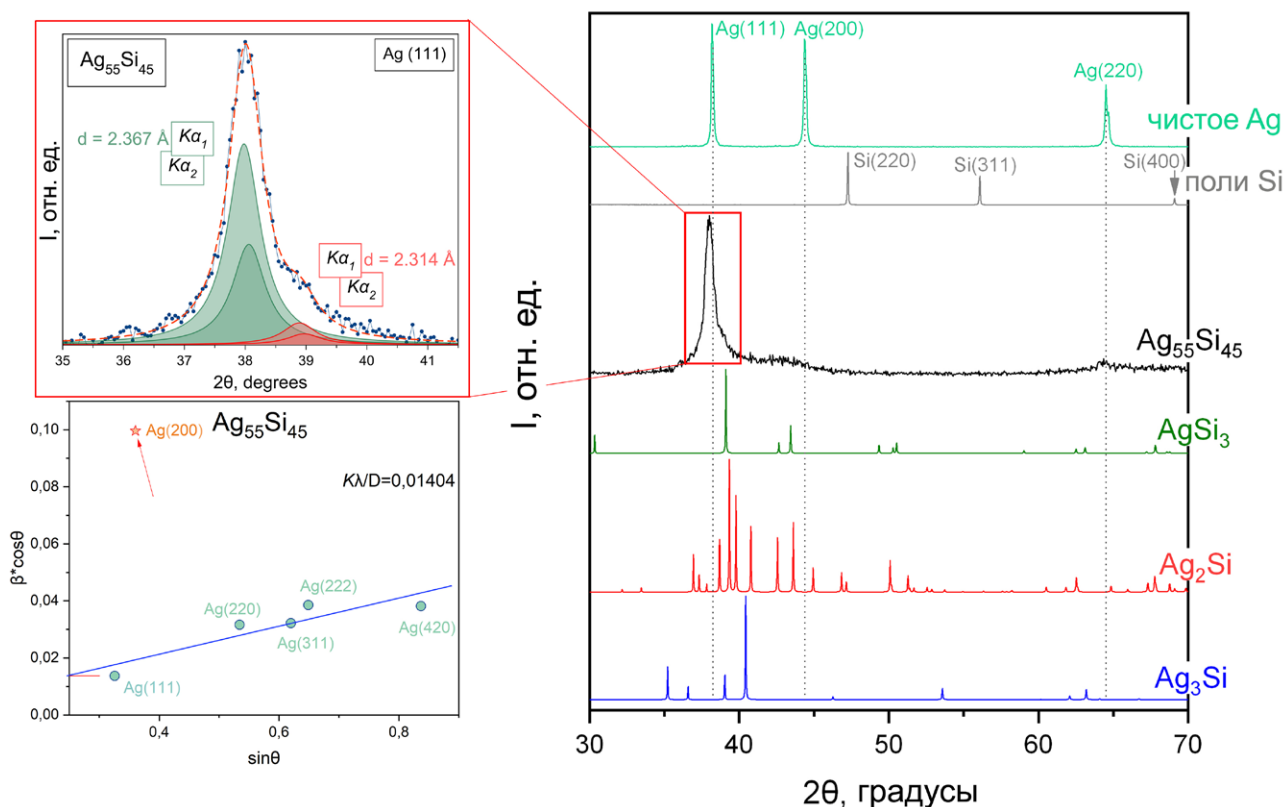


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, эталонов чистого серебра Ag и поликристаллического кремния поли-Si, а также силицидов серебра AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si [31, 41, 32]. На вставке сверху - рентгеновская дифрактограмма в области рефлекса Ag (111). На вставке внизу – расчет размера кристаллитов и микродеформация решетки методом Вильямсона–Холла

(нижняя вставка на рис. 2), построенной по методу Вильямсона–Холла [43]. (Дифрактограмма образца $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, зарегистрированная в большем диапазоне углов, приведена на рис. S1 в файле с дополнительными материалами). Большая полуширина рефлекса Ag (200) в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ может быть обусловлена вкладом рефлексов фаз AgSi_3 и Ag_2Si , расположенных в области углов $43\text{--}44^\circ$. Более того, для образца $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ метод Вильямсона–Холла на основе универсальной деформационной модели [43] обнаруживает наличие микродеформации кристаллической решетки величиной $\sim 1.2\%$, при этом размер нанокристаллов Ag составляет ~ 11 нм, что хорошо согласуется с методом Дебая–Шеррера. Совокупность таких факторов, как завышенное значение полуширины для рефлекса Ag (200), а также асимметрия дифракционного рефлекса Ag (111) с обнаружением дополнительного рефлекса со значением межплоскостного расстояния 2.314 Å, может говорить о формировании в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si , наиболее интенсивные рефлексы которых расположены в области рассма-

триваемых рефлексов Ag (111) и Ag (200), рис. 2. Однако по данным рентгеновской дифракции практически невозможно отнести отмеченные особенности к какой-либо определенной фазе силицида серебра (AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si). Поэтому далее для однозначной идентификации фазы силицида серебра, формируемого в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, будут получены рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры. Однако ввиду отсутствия в литературе рентгеновских эмиссионных $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si будут проведены теоретические расчеты плотности электронных состояний и рентгеновских спектров.

3.2. Расчет плотности электронных состояний в валентной зоне метастабильных соединений AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si

Для расчета плотности электронных состояний (ПЭС) для фазы AgSi_3 была использована тетрагональная элементарная ячейка (рис. 3а) с пространственной группой симметрии ($I4/mmm$, 139) и параметрами ячейки $a = b = 4.16$ Å, $c = 7.38$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Структурные данные

и координаты атомов (таблица TS1) для фазы AgSi_3 ($I4/mmm$, 139) были взяты из базы Materials Explorer [31]. В AgSi_3 атомы серебра расположены в вершинах тетрагональной элементарной ячейки, а атомы кремния занимают две неэквивалентные позиции $\text{Si}^{(1)}$ и $\text{Si}^{(2)}$ с различным расстоянием до ближайшего атома серебра 2.78 и 2.94 Å соответственно. ПЭС фазы AgSi_3 в основном определяется плотностью d -состояний серебра, которые сильно локализованы и имеют максимум при ~ 5.5 эВ ниже E_F , а также s - и p -состояниями кремния (рис. 3b). ПЭС атомов кремния $\text{Si}^{(1)}$ и $\text{Si}^{(2)}$ в AgSi_3 практически одинакова (рис. 3с,

е), при этом наибольшая плотность s -состояний сосредоточена в области 6–13 эВ ниже E_F , а p -состояний – в районе 0–6 эВ ниже E_F с максимумом при -6 эВ. Такая ПЭС характерна для высших силицидов переходных металлов [44–46]. Разница в парциальной ПЭС s - и p -состояний атомов $\text{Si}^{(1)}$ и $\text{Si}^{(2)}$ (рис. 3d) обусловлена разницей локального атомного окружения. На рис. 3f представлен рассчитанный нами рентгеновский эмиссионный спектр фазы AgSi_3 , который сравнивали с полученным экспериментальным спектром пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$.

Для расчета ПЭС для фазы Ag_2Si была использована ромбическая элементарная ячейка

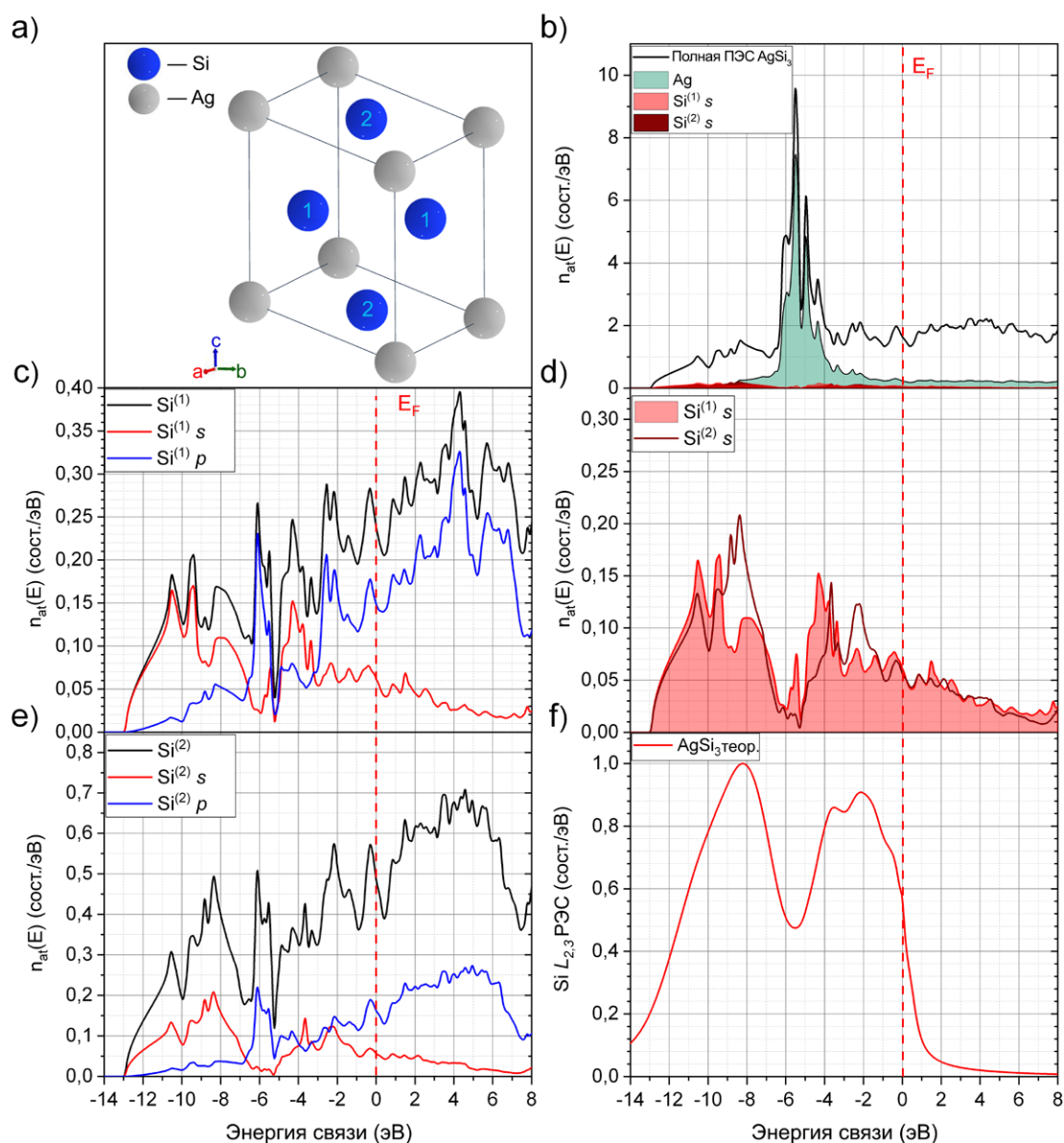


Рис. 3. Элементарная ячейка (a), парциальные и полные плотности состояний для атомов $\text{Si}^{(n)}$ (c, d, e). Полная ПЭС для Ag и AgSi_3 , а также s -состояния для атомов $\text{Si}^{(n)}$ (b). Рассчитанный рентгеновский эмиссионный Si $L_{2,3}$ -спектр фазы AgSi_3 ($I4/mmm$, 139) (f)

(рис. 4а) с пространственной группой симметрии (*Cmcm*, 63) и параметрами ячейки $a = 5.56 \text{ \AA}$, $b = 9.16 \text{ \AA}$, $c = 8.49 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Структурные данные и координаты атомов (таблица TS2) для фазы Ag₂Si (*Cmcm*, 63) были взяты из базы Springer Materials [41]. В данной элементарной ячейке атомы Ag занимают три неэквивалентные позиции: атомы Ag⁽¹⁾ и Ag⁽³⁾ находятся наиболее далеко от атомов кремния (3.09 и 3.06 Å соответственно); атомы Ag⁽²⁾ расположены наиболее близко к атомам Si на расстоянии 3.01 Å. Для каждого атома Ag⁽ⁿ⁾ в соединении Ag₂Si были рассчитаны полные и парциальные ПЭС (рис. 4b, d, f). ПЭС каждого из атомов Ag⁽ⁿ⁾ в основном обра-

зована *d*-состояниями и содержит четыре максимума: A ($E \sim -2.8 \text{ эВ}$), B ($E \sim -3.5 \text{ эВ}$), C ($E \sim -4.5 \text{ эВ}$) и D ($E \sim -5.7 \text{ эВ}$). При этом во всех атомах Ag⁽ⁿ⁾ наблюдается отклонение соотношения интенсивностей и смещение \sim на 1 эВ в область низких значений E максимумов ПЭС по сравнению с объемным ГЦК Ag (рис. S2). Данные изменения ПЭС атомов Ag⁽ⁿ⁾ являются результатом гибридизации друг с другом (например, в случае атомов Ag⁽³⁾ главным образом с атомами Ag⁽²⁾), а также с атомами кремния, как это видно из ПЭС атомов Ag⁽²⁾, где максимум B становится главным в результате гибридизации Ag *d*- и Si *s*-состояний (рис. 4d). Результат данной гибридизации замет-

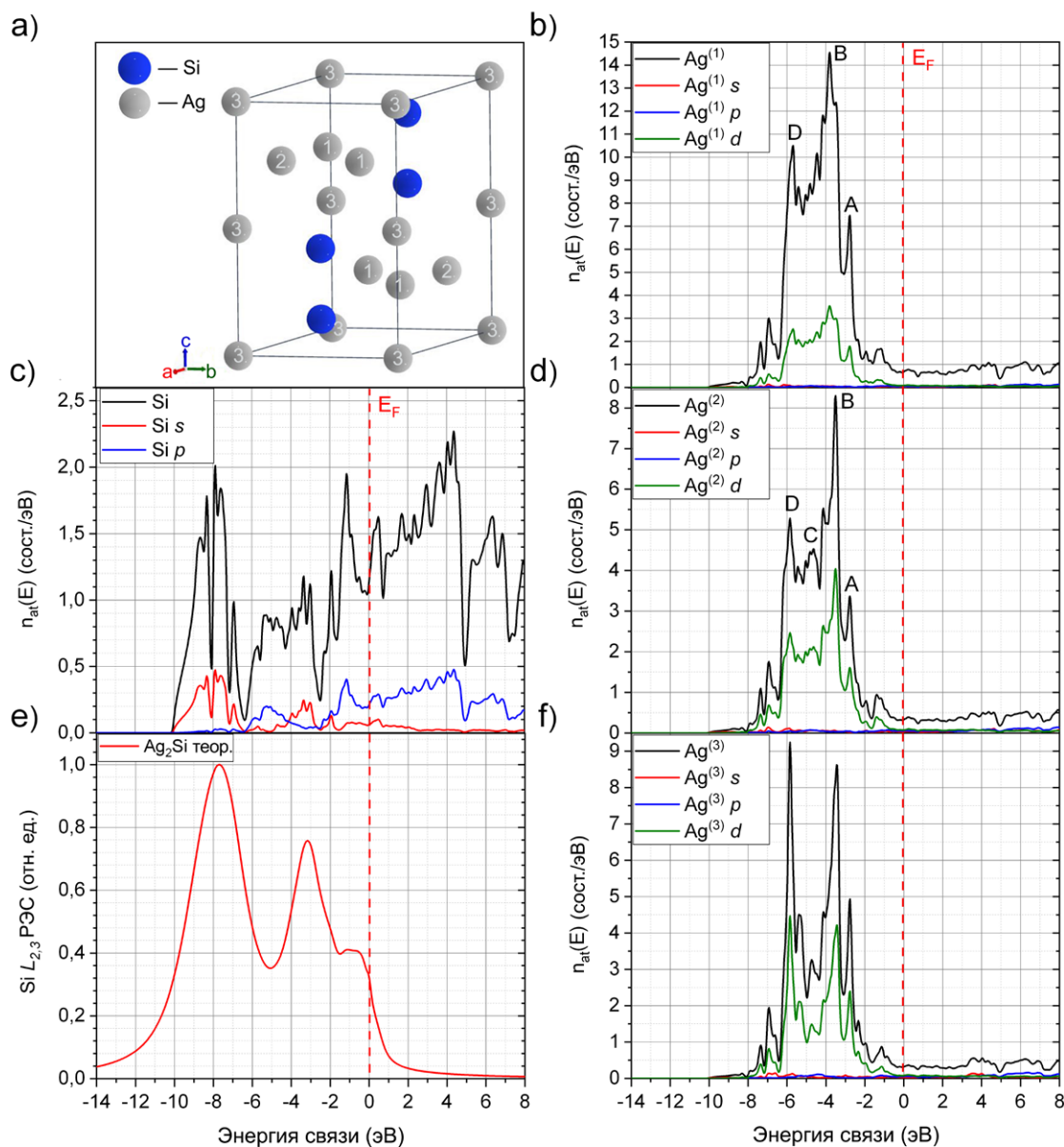


Рис. 4. Элементарная ячейка (а), парциальные и полные ПЭС для атомов Ag⁽ⁿ⁾ (b, d, f), Si (c) и рассчитанный рентгеновский эмиссионный Si L_{2,3}-спектр фазы Ag₂Si (*Cmcm*, 63) (e)

но отражается на парциальной ПЭС Si s-состояний, где появляется интенсивный максимум при -3 эВ (рис. 4с). Наличие данного максимума наблюдается и в рассчитанном рентгеновском эмиссионном Si $L_{2,3}$ -спектре фазы Ag_2Si (рис. 4f).

Для расчета ПЭС для фазы Ag_3Si была использована гексагональная элементарная ячейка (рис. 5а) с пространственной группой симметрии ($P-6m2$, 187) и параметрами ячейки $a = b = 2.94 \text{ \AA}$, $c = 9.22 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Структурные данные и координаты атомов (таблица TS3) для фазы Ag_3Si ($P-6m2$, 187) были взяты из базы Materials Explorer [32]. В элементарной ячейке фазы Ag_3Si

атомы серебра занимают две неэквивалентные позиции $\text{Ag}^{(1)}$ и $\text{Ag}^{(2)}$ (рис. 5а). ПЭС обоих атомов $\text{Ag}^{(1)}$ и $\text{Ag}^{(2)}$ локализована в области $2-8$ эВ ниже E_F (рис. 5с, е) и определяет полную плотность состояний фазы Ag_3Si . Однако в результате близкого расположения атомов $\text{Ag}^{(1)}$ к атомам кремния (2.77 \AA) их парциальная ПЭС наиболее значительно отличается от объемного серебра с ГЦК структурой (рис. 5с и рис. S2) и имеет главный максимум при -3 эВ. В тоже время атомы $\text{Ag}^{(2)}$ в фазе Ag_3Si находятся в одном слое и окружены атомами серебра, что обуславливает близкий к объемному Ag характер ПЭС (Рис. 5е). ПЭС Si $3p$

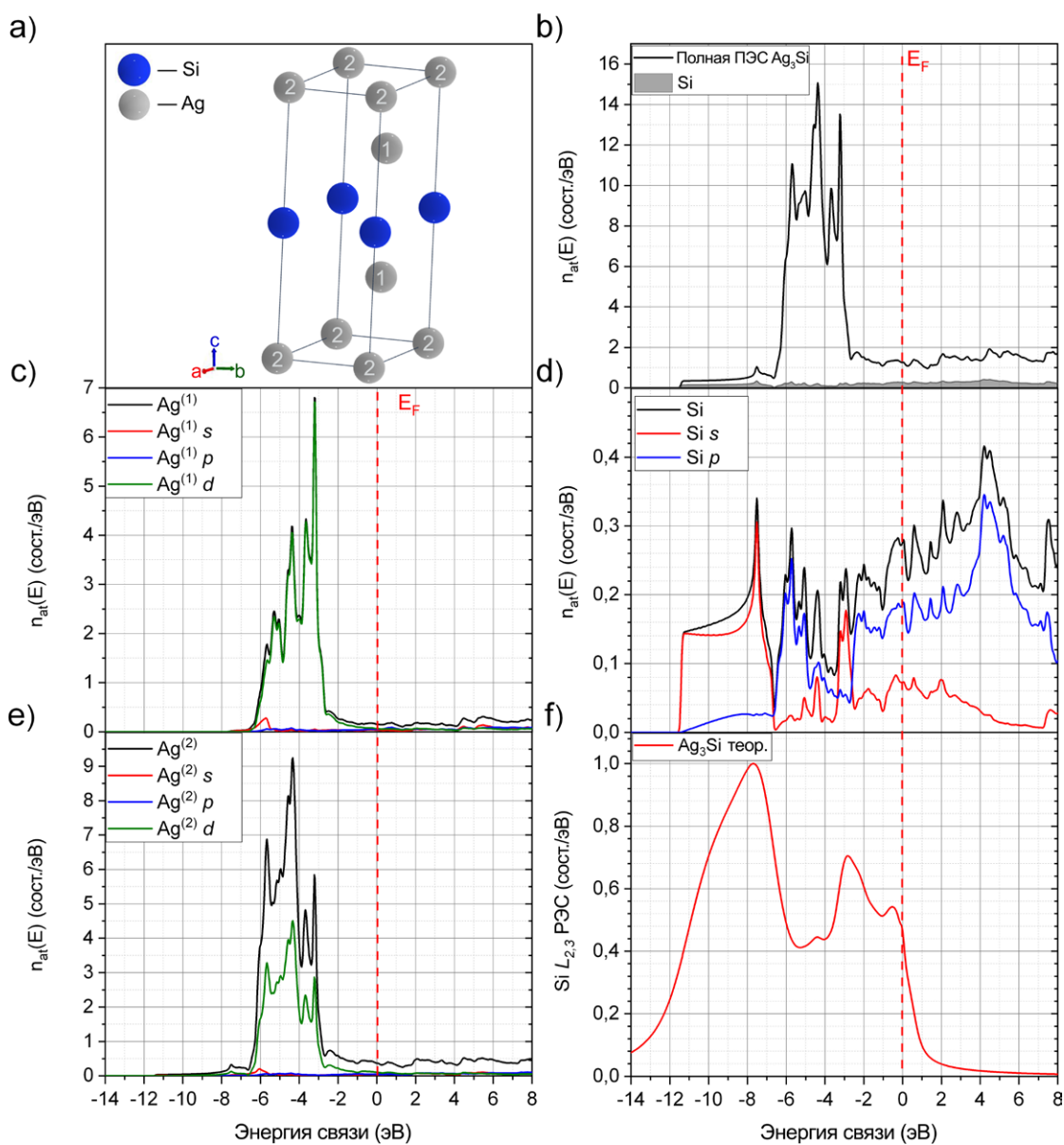


Рис. 5. Элементарная ячейка (а), парциальные и полные ПЭС для атомов $\text{Ag}^{(n)}$ (с, е) и Si (d). Полная плотность состояний Ag_3Si и Si (b), рассчитанный рентгеновский эмиссионный Si $L_{2,3}$ -спектр фазы Ag_3Si ($P-6m2$, 187) (f)

сосредоточена в области от 0 до -8 эВ и имеет максимум при -6 эВ (рис. 5d). Плотность s -состояний атомов Si в Ag_3Si по большей части сосредоточена в диапазоне 6–12 эВ ниже E_F с максимумом при ~ -7.5 эВ (рис. 5d). Кроме того, s -состояния имеют дополнительный максимум при ~ -3 – -3.5 эВ, обусловленный гибридизацией с d -состояниями, и хорошо проявляющийся в рассчитанном рентгеновском эмиссионном $\text{Si } L_{2,3}$ -спектре (рис. 5f).

Таким образом, с помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн были теоретически рассчитаны рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры для фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si , отражающие парциальную плотность электронных s -состояний. Спектры всех силицидов серебра имеют два явных максимума интенсивности при ~ 7 – 8 эВ (главный максимум) и при ~ 2 – 3 эВ ниже E_F . Наличие низкоэнергетического максимума обусловлено результатом гибридизации Si s - и Ag d -состояний. Для сравнения рассчитанных рентгеновских эмиссионных $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров с экспериментальными, полученными методом УМРЭС, было проведено сопоставление их энергетических шкал с учетом энергии связи Si $2p$ уровня в 99.9 эВ [47].

3.3. Идентификация силицидов серебра в пленке Ag-Si методом УМРЭС

На рис. 6а представлены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученные при глубине анализа 60 нм (черные точки). Для идентификации формирования фазы силицида серебра в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ было проведено компьютерное моделирование рентгеновского эмиссионного $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра на основе эталонных спектров. В качестве эталонных спектров использовались теоретически рассчитанные спектры силицидов серебра AgSi_3 , Ag_2Si , Ag_3Si , а также спектры аморфного кремния $a\text{-Si}$, диоксида SiO_2 и субоксида $\text{SiO}_{1.3}$ кремния (рис. 6b), присутствие которых в пленках Ag-Si возможно по данным предыдущих исследований [35]. Моделирование рентгеновского эмиссионного $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ проводилось трижды при использовании только одного спектра силицида серебра AgSi_3 , Ag_2Si или Ag_3Si , а также спектров фаз $a\text{-Si}$, SiO_2 и $\text{SiO}_{1.3}$ в соотношении, наилучшим образом описывающим экспериментальный спектр по методике [38]. Смоделированные спектры, полученные с использованием эталонов AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si , представлены на рис. 6а зеленой, красной и синей линиями, со-

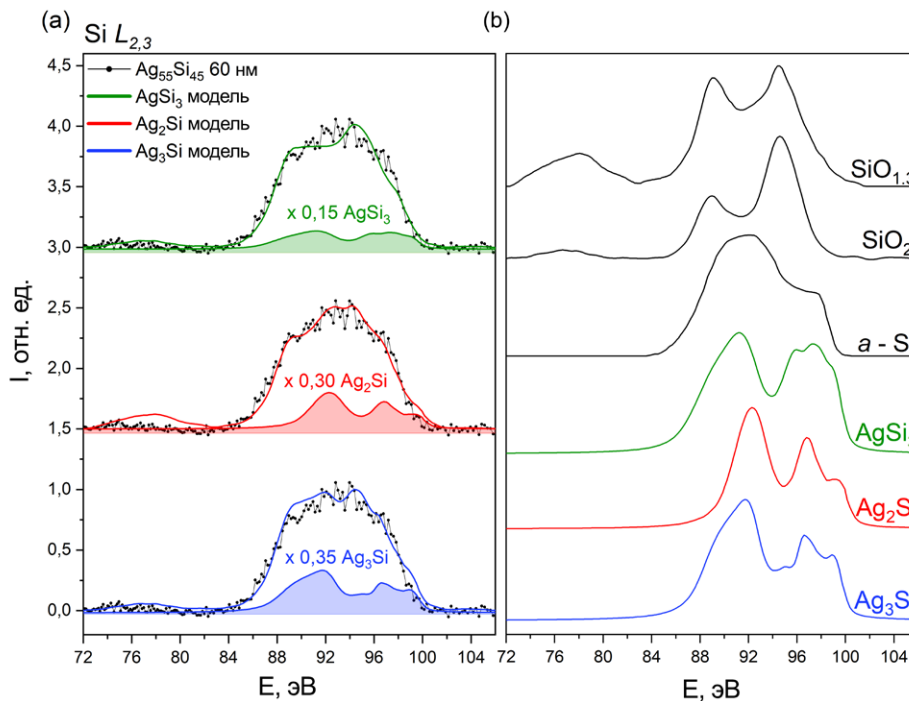


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученные при глубине анализа 60 нм, а также спектры, полученные с помощью компьютерного моделирования (а). Спектры эталонов субоксида кремния ($\text{SiO}_{1.3}$), диоксида кремния (SiO_2), аморфного кремния ($a\text{-Si}$), а также рассчитанные теоретически спектры силицидов серебра (AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si). Экспериментальный спектр представлен точками, модель – сплошными линиями различных цветов (б)

ответственно, а результаты моделирования приведены в табл. 1. Из рис. 6а видно, что моделирование с использованием спектра AgSi₃ (зеленая кривая) не позволяет описать экспериментальный спектр пленки Ag₅₅Si₄₅ в области главного максимума (89–93 эВ), а также вблизи потолка валентной зоны (96–98 эВ). При этом данный вариант моделирования обнаруживает в пленке Ag₅₅Si₄₅ около 15 % фазы AgSi₃ (табл. 1). В то же время смоделированный спектр с использованием эталона Ag₂Si позволяет описать все особенности экспериментального спектра (рис. 6а, красная кривая) и обнаруживает около 30 % фазы Ag₂Si в пленке Ag₅₅Si₄₅ (табл. 1). Использование для моделирования эталонного спектра фазы Ag₃Si также обнаруживает достаточно высокое содержание данного силицида серебра (35 %), однако смоделированный спектр имеет более

высокую интенсивность в области 89–92 эВ относительно экспериментального, что не позволяет считать данную модель достоверной (рис. 6а, синяя кривая). Таким образом, по результатам моделирования рентгеновского эмиссионного Si L_{2,3}-спектра пленки Ag₅₅Si₄₅ обнаружено, что наилучшее согласие смоделированного спектра с экспериментом обнаруживается при использовании эталонного спектра Ag₂Si. Однако ввиду наличия статистических флуктуаций интенсивности, характерных для ограниченного времени накопления сигнала, а также включения множества компонент в модель, для наглядности было проведено сравнение положения спектральных особенностей эталонных спектров AgSi₃, Ag₂Si и Ag₃Si с разностными спектрами пленки Ag₅₅Si₄₅ (рис. 7). Разностные спектры пленки Ag₅₅Si₄₅ (рис. 7, черные точки) были получены путем вы-

Таблица 1. Фазовый состав пленки Ag₅₅Si₄₅ по результатам моделирования рентгеновского эмиссионного Si L_{2,3}-спектра с использованием трех различных эталонов силицидов серебра: AgSi₃, Ag₂Si и Ag₃Si

Используемый в модели спектр силицида серебра	Фазовый состав					
	SiO ₂ , %	SiO _{1,3} , %	<i>a</i> -Si, %	AgSi ₃ , %	Ag ₂ Si, %	Ag ₃ Si, %
AgSi ₃	45	5	35	15	–	–
Ag ₂ Si	20	30	20	–	30	–
Ag ₃ Si	40	5	20	–	–	35

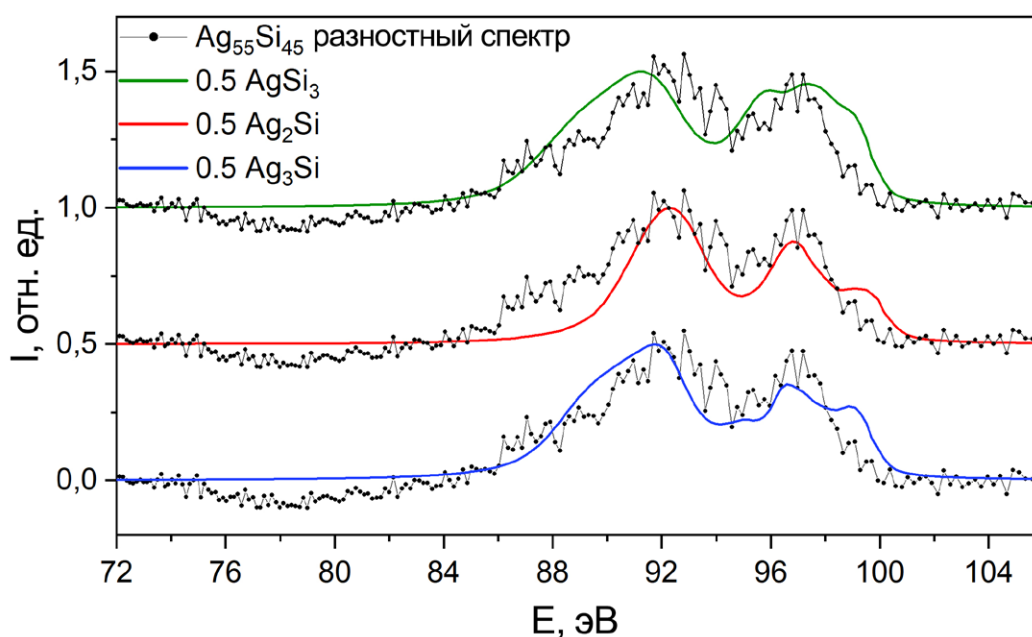


Рис. 7. Разностные спектры пленки Ag₅₅Si₄₅, после вычитания компонент *a*-Si, SiO_{1,3} и SiO₂, а также спектры силицидов серебра AgSi₃ (зеленая линия), Ag₂Si (красная линия) и Ag₃Si (синяя линия). Экспериментальный спектр представлен точками

читания из экспериментального спектра компонент SiO_2 , $\text{SiO}_{1.3}$ и a -Si в пропорции, указанной в табл. 1. Из рис. 7 видно, что разностные спектры пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ имеют два максимума интенсивности при ~ 92 и 97 эВ. Спектры всех силицидов также обнаруживают наличие двух максимумов интенсивности в данных энергетических областях. Однако высокоэнергетический максимум фазы AgSi_3 сильно уширен по сравнению с разностным спектром и имеет высокую плотность состояний вблизи потолка валентной зоны, что характерно для высших силицидов [48]. В свою очередь спектр фазы Ag_2Si демонстрирует сходство в положении и ширине максимумов интенсивности с разностным спектром (рис. 7). Спектр фазы Ag_3Si также обнаруживает согласие по положению с главным и дополнительным максимумами разностного спектра пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, а основное различие заключается вблизи потолка ВЗ. Различия в интенсивности $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров вблизи потолка ВЗ свидетельствуют об отсутствии фазы Ag_3Si в исследуемом образце.

Таким образом, ввиду наилучшего согласия экспериментального рентгеновского эмиссионного $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ с эталонным спектром фазы Ag_2Si установлено формирование данной метастабильной фазы в пленке Ag-Si при ионно-лучевом распылении составной мишени. При этом стоит отметить, что вероятность формирования других силицидов в пленках Ag-Si полностью исключать нельзя, однако их детектирование является сложной задачей.

4. Заключение

В результате исследований методом рентгеновской дифракции пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученной ионно-лучевым распылением составной мишени Ag-Si , установлено, что пленка состоит из наночастиц серебра со средним размером ~ 15 нм, а также твердого раствора на основе Ag-Si , о чем свидетельствует дополнительный рефлекс на дифрактограмме в области углов, где расположены главные максимумы фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si . Однако по данным рентгеновской дифракции практически невозможно однозначно идентифицировать фазу силицида серебра, формирующегося в пленке.

В то же время анализ рентгеновских эмиссионных $\text{Si } L_{2,3}$ -спектров показывает, что пленка $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ является сложным композитным материалом и содержит в своем составе фазы аморфного кремния a -Si, SiO_2 , субоксида $\text{SiO}_{1.3}$, а также обнаруживается значительное присутствие ($\sim 30\%$

от общего количества атомов кремния) фазы силицида серебра. Сравнение экспериментального рентгеновского эмиссионного $\text{Si } L_{2,3}$ -спектра пленки $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$ с теоретически рассчитанными спектрами фаз AgSi_3 , Ag_2Si и Ag_3Si показывает наилучшее согласие со спектром фазы Ag_2Si . Более того, фаза Ag_2Si была обнаружена авторами работ [26, 28–30].

Таким образом, на основе данных рентгеновской дифракции, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также теоретических расчетов плотности электронных состояний, установлено, что в пленке $\text{Ag}_{55}\text{Si}_{45}$, полученной ионно-лучевым распылением формируется метастабильная фаза Ag_2Si .

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

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

Список литературы

1. Yang Z. W., Meng L. Y., Lin J. S., ... Li J. F. 3D hotspots platform for plasmon enhanced Raman and second harmonic generation spectroscopies and quantitative analysis. *Advanced Optical Materials*. 2019;7: 3–8. <https://doi.org/10.1002/adom.201901010>
2. Ermina A. A., Solodovchenko N. S., Levitskii V. S., ... Zharova Y. A. Plasmonic disordered array of hemispherical AgNPs on SiO_2 @c-Si: their optical and SERS properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024;169: 107861. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107861>
3. Dzhagan V., Mazur N., Kapush O., ... Yukhymchuk V. Self-organized SERS substrates with efficient analyte enrichment in the hot sSpots. *ACS Omega*. 2024;9(4): 4819–4830. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08393>
4. Кукушкин В. И., Ваньков А. Б., Кукушкин И. В. Взаимосвязь гигантского усиления сигналов Рамановского рассеяния и люминесценции на наноструктурированных металлических поверхностях. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2013;98(6): 383–388. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20868913>
5. Ghosh R., Ghosh J., Das R., ... Giri P. K. Multifunctional Ag nanoparticle decorated Si nanowires for sensing, photocatalysis and light emission applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;532: 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.123>

6. Полетаева Д. А., Хакина Е. А., Кукушкин В. И., ... Котельников А. И. Применение метода гигантского комбинационного рассеяния для детектирования водородсодержащих производных фуллеренов C₆₀ и их ковалентных конъюгатов с красителями. *Доклады Академии Наук*. 2015;460(1): 52–56. <https://doi.org/10.7868/S0869565215010144>
7. Morawiec S., Mendes M. J., Priolo F., Crupi I. Plasmonic nanostructures for light trapping in thin-film solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;92: 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.035>
8. Atwater H. A., Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*. 2010;9: 205–213. <https://doi.org/10.1038/nmat2629>
9. Polat D. B., Eryilmaz L., Keles O. Generation of agsi film by magnetron sputtering for use As anodes in lithium ion batteries. *ECS Meeting Abstracts*. 2015;MA2015-01: 514–514. <https://doi.org/10.1149/ma2015-01/2/514>
10. Liu B., Xu G., Jin C., ... Zhou L. The Si/Ag₂Si/Ag particles with the enhanced mechanical contact as anode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*. 2020;280: 128536. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128536>
11. Li R., Yang H., Zhang Y., ... Huang P. Physical mechanisms and enhancement of endurance degradation of SiO_x:Ag-based volatile memristors. *2023 Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)*. 2023;40: 117–118. <https://doi.org/10.23919/SNW57900.2023.10183918>
12. Ding X., Huang P., Zhao Y., Feng Y., Liu L. Understanding of the volatile and nonvolatile switching in Ag-based memristors. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2022;69: 1034–1040. <https://doi.org/10.1109/TED.2022.3144373>
13. Dias C., Lv H., Picos R., ... Ventura J. Bipolar resistive switching in Si/Ag nanostructures. *Applied Surface Science*. 2017;424: 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.140>
14. Sarkar D. K., Cloutier F., El Khakani M. A. Electrical switching in sol-gel derived Ag-SiO₂ nanocomposite thin films. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 2–7. <https://doi.org/10.1063/1.1870112>
15. Jo S. H., Kim K. H., Chang T., Gaba S., Lu W. Si memristive devices applied to memory and neuromorphic circuits. In: *Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, May 2010, IEEE; 2010. p. 13–16. <https://doi.org/10.1109/iscas.2010.5537135>
16. Huang C. Size-dependent behavior and challenges in Ag/Al₂O₃/Au memristors: an investigation into miniaturization effect. *Mechanical Engineering and Materials Science Independent Study*. 2023. <https://doi.org/10.7936/r37p-cf73>
17. Xu W., Wang J., Yan X. Advances in memristor-based neural networks. *Frontiers in Nanotechnology*. 2021;3: 645995. <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.645995>
18. Zhang B., Kutalek P., Knotek P., ... Wagner T. Investigation of the resistive switching in Ag_xAsS₂ layer by conductive AFM. *Applied Surface Science*. 2016;382: 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.152>
19. Jeong W. H., Han J. H., Choi B. J. Effect of Ag concentration dispersed in HfO_x thin films on threshold switching. *Nanoscale Research Letters*. 2020;15(1): 27 <https://doi.org/10.1186/s11671-020-3258-6>
20. Yoo J., Woo J., Song J., Hwang H. Threshold switching behavior of Ag-Si based selector device and hydrogen doping effect on its characteristics. *AIP Advances*. 2015;5(12): 127221. <https://doi.org/10.1063/1.4938548>
21. Ilyas N., Wang J., Li C., ... Li W. Controllable resistive switching of STO: Ag/SiO₂-based memristor synapse for neuromorphic computing. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;97: 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.04.071>
22. Cha J. H., Yang S. Y., Oh J., ... Choi S. Y. Conductive-bridging random-access memories for emerging neuromorphic computing. *Nanoscale*. 2020;12: 14339–14368. <https://doi.org/10.1039/d0nr01671c>
23. Sokolov A. S., Abbas H., Abbas Y., Choi C. Towards engineering in memristors for emerging memory and neuromorphic computing: a review. *Journal of Semiconductors*. 2021;42(1): 013101. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/42/1/013101>
24. Raeis-Hosseini N., Lim S., Hwang H., Rho J. Reliable Ge₂Sb₂Te₅-integrated high-density nanoscale conductive bridge random access memory using facile nitrogen-doping strategy. *Advanced Electronic Materials*. 2018;4(11). <https://doi.org/10.1002/aelm.201800360>
25. Olesinski R. W., Gokhale A. B., Abbaschian G. J. The Ag-Si (Silver-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989;10(6): 635–640. <https://doi.org/10.1007/BF02877631>
26. Anantharaman T. R., Luo H. L., Element W. Formation of new intermetallic phases in binary eutectic systems by drastic undercooling of the melt. *Nature*. 1966;210.(5040): 1040–1041. <https://doi.org/10.1038/2101040a0>
27. Terekhov V. A., Domashevskaya E. P., Kurganskii S. I., ... Agapov B. L. Formation of the Al₃Si metastable phase in Al-Si films obtained by ion-beam sputtering according to experimental and theoretical data. *Thin Solid Films*. 2023;772: 139816. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139816>
28. Suryanarayana C. A new metastable phase in the silver-silicon system. *Journal of the Less Common Metals*. 1974;35(2): 347–352. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90248-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90248-3)
29. Lee W. S., Chen T. H., Lin C. F., Wu C. L. Microstructural evolution of nanoindented Ag/Si thin-film under different annealing temperatures. *Materials Transactions*. 2011;52(10): 1868–1875. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011160>
30. Liu B., Xu G., Jin C., ... Zhou L. The Si/Ag₂Si/Ag particles with the enhanced mechanical contact as anode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*. 2020;280: 128536. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128536>
31. Materials Explorer Database. *Data retrieved from the Materials explorer for AgSi₃ (mp-978524) database: version 2025.06.09*. Режим доступа: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-978524>
32. Materials Explorer Database. *Data retrieved from the Materials Explorer for Ag₃Si (mp-1219243) database: version 2025.06.09*. Режим доступа: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1219243?material_ids=mp-1219243
33. Nakayama K. S., Nishijima M., Zhang Y., ... Suganuma K. Metastable phases of Ag-Si: amorphous Si and Ag-nodule mediated bonding. *Scientific Reports*. 2024;14(1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-70298-6>

34. Cassidy C., Singh V., Grammatikopoulos P., ... Sowwan M. Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms. *Scientific Reports*. 2013;3: 1–7 <https://doi.org/10.1038/srep03083>
35. Барков К. А., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., ... Ситников А. В. Формирование нанокристаллов серебра в композитных пленках Ag-Si, полученных ионно-лучевым распылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 407–416 <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12215>
36. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультрамалая рентгеновская спектроскопия*. Изд-во Ленинградского университета; 1971. 125 с.
37. Zimmermann P., Peredkov S., Abdala P. M., ... van Bokhoven J. A. Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020;423: 213466. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213466>
38. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. Determination of the phase composition of surface layers of porous silicon by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2001;114–116: 895–900. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00393-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00393-5)
39. Blaha P., Schwarz K., Tran F., ... Marks L. D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*. 2020;152(7): 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
40. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Applied Crystallography*. 2011;44(6): 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
41. *SpringerMaterials: The Landolt-Börnstein Database. Data retrieved from the SpringerMaterials for Structural data № 0450926 database: version 2025*. Режим доступа: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0450926
42. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*. 1978;11: 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
43. Hassanzadeh-Tabrizi S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: a review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;968: 171914. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171914>
44. Курганский С. И., Переславцева Н. С. Электронная структура FeSi₂. *Физика твердого тела*. 2002;44(4): 672–678. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21324107>
45. Курганский С. И., Переславцева Н. С. Электронная структура пленки дисилицида кобальта. *Физика твердого тела*. 2000;42(8): 1499–1504. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21320640>
46. Переславцева Н. С., Курганский С. И. Электронная структура и спектральные свойства пленок дисилицида никеля. *Физика твердого тела*. 1999;41(11): 2075–2080. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rgqhtj>
47. Sarkar D. K., Dhara S., Nair K. G. M., Chowdhury S. Studies of phase formation and chemical states of the ion beam mixed Ag/Si (1 1 1) system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2000;168(2): 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00876-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00876-9)
48. Weijs P. J. W., Van Leuken H., De Groot R. A., ... Buschow K. H. J. X-ray-emission studies of chemical bonding in transition-metal silicides. *Physical Review B*. 1991;44(15): 8195. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8195>

Информация об авторах

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

<https://orcid.org/0000-0001-8290-1088>

barkov@phys.vsu.ru

Бабаков Виталий Владимирович, студент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-8282-2034>

babakov_vv@phys.vsu.ru

Потуданский Геннадий Павлович, ведущий аналитик данных, АО «РТ Лабс» (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4186-5081>

potudanskiy@phys.vsu.ru

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

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>

ivkov@phys.vsu.ru

Пешков Ярослав Анатольевич, к. ф.-м. н., н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0939-0466>

tangar77@mail.ru

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

<https://orcid.org/0009-0008-7639-6538>

polshin@phys.vsu.ru

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

<https://orcid.org/0009-0006-8215-6077>

kersnovsky@phys.vsu.ru

Хыдырова Сельби Юсуповна, аспирант кафедры электронных технологий в машиностроении, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5510-0899>

hydyrova@bmstu.ru

Моисеев Константин Михайлович, доцент кафедры электронных технологий в машиностроении, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8753-7737>

mkm430@ya.ru

К. А. Барков и др.

О формировании метастабильной фазы Ag_2Si в пленке Ag-Si ...

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

iezan@mail.ru

Пелагина Александра Константиновна, инженер-физик Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

Pisliaruk@phys.vsu.ru

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

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>

buylov@phys.vsu.ru

Tran Van Tu, PhD, Lecturer, Faculty of Fundamental Sciences, Department of Physics, University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh city (Ho Chi Minh city, Viet Nam).

<https://orcid.org/0000-0002-3892-3578>

tranvantu@ump.edu.vn

Никонов Александр Евгеньевич, к. ф.-м. н., инженер-исследователь кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

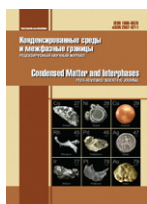
nikonov.sasha1994@gmail.com

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

<https://orcid.org/0000-0002-9438-9234>

sitnikov04@mail.ru

Поступила в редакцию 29.01.2025; одобрена после рецензирования 21.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроляФ. А. Вдовенков, П. П. Тараканов, О. А. Козадеров[✉], П. В. Фомин*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

Цель статьи: В данной работе устанавливается влияние средней шероховатости поверхности электрода на кинетику нестационарного электрохимического процесса катодного восстановления нитрат-иона в условиях транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Экспериментальная часть: Исследования проводили на двух медных покрытиях, полученных гальваностатическим осаждением из сульфатного электролита меднения, в состав которого вводили различные органические добавки для варьирования шероховатости синтезируемых медных покрытий. Кинетику реакции электровосстановления нитрат-иона на полученных медных покрытиях изучали нестационарными электрохимическими методами вольтамперо- и хроноамперометрии в водном деаэрированном растворе 10 мМ KNO₃ + 100 мМ H₂SO₄. Потенциостатические измерения проводили при катодном потенциале –470 мВ, отвечающем реализации смешанного диффузионно-кинетического контроля. Шероховатость поверхности синтезированных медных покрытий оценивали с использованием атомно-силовой микроскопии и метода осаждения монослоя свинца при недонапряжении.

Вывод: На основании разработанной ранее теоретической модели электрохимического процесса, протекающего в смешанном транспортно-кинетическом режиме на шероховатом электроде, предложен подход для оценки основных параметров кинетической стадии с учетом нормировки на истинную площадь поверхности на примере электровосстановления нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости. В рамках данного подхода удалось установить, что более шероховатое медное покрытие характеризуется более высокими значениями гетерогенной константы скорости и плотности тока обмена, что свидетельствует об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к электродам с повышенной шероховатостью.

Ключевые слова: шероховатость поверхности, медное покрытие, нитрат-ион, электровосстановление, смешанная кинетика, атомно-силовая микроскопия, вольтамперометрия, хроноамперометрия

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 атомно-силовой микроскопии были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Вдовенков Ф. А., Козадеров О. А., Тараканов П. П., Фомин П. В. Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 28–39. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

For citation: Vdovenkov F. A., Kozaderev O. A., Tarakanov P. P., Fomin P. V. Electrochemical reduction of nitrate ions on copper coatings of various roughness under conditions of mixed transport and kinetic control. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 28–39. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

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

© Вдовенков Ф. А., Тараканов П. П., Козадеров О. А., Фомин П. В., 2026



1. Введение

Шероховатость поверхности является важным свойством твердых электродов. Общепринятой количественной характеристикой для ее оценки является фактор шероховатости $f_r = S_{\text{real}}/S_{\text{geom}}$, равный отношению истинной (S_{real}) к видимой площади (S_{geom}) поверхности электрода [1, 2]. Эффект шероховатости не является сугубо геометрическим, поскольку формирование шероховатой (морфологически неоднородной) поверхности может приводить не только к увеличению площади поверхности, но и к появлению на ней новых активных реакционных и адсорбционных центров [3], изменению кинетических параметров электродной реакции [4, 5], изменению коррозионной стойкости [6–8] и двойнослойных характеристик [9]. Как следствие, для корректной оценки электрокаталитической активности и адсорбционной способности электрода требуется нормировать экстенсивные параметры кинетики электродной реакции (силу тока, импеданс, адмиттанс), двойного электрического слоя (дифференциальная и интегральная емкость) и адсорбции на фактор шероховатости при их расчете. Иначе заявляемое «повышение электрокаталитической активности» может быть просто результатом увеличения площади поверхности без какого-либо реального каталитического эффекта.

При этом процедура нахождения плотности тока как меры скорости электродного процесса, протекающего на шероховатом электроде, в общем случае не является тривиальной, так как зависит от природы кинетических ограничений. Так, если лимитирующей стадией электрохимической реакции является перенос заряда, то плотность тока $i = I/S_{\text{real}} = I/(S_{\text{geom}} \cdot f_r)$ следует рассчитывать делением силы тока I на истинную площадь электрохимически активной поверхности электрода. Учитывая, что электрокаталитические процессы, контролируемые стадией переноса заряда, преимущественно проводят на высокоразвитых, дисперсных электродах, основной проблемой в таком случае становится определение фактора шероховатости f_r [10], но не собственно задача расчета скорости электродного процесса.

В случае диффузионно-контролируемых процессов процедура учета фактора шероховатости существенно усложняется, поскольку их скорость, вообще говоря, должна быть нормирована не на площадь поверхности электрода, а на площадь поверхности фронта диффузии [11]. При этом в нестационарном режиме массопереноса

геометрия диффузионного фронта меняется во времени: повторяет профиль поверхности электрода при малых временах и практически полностью сглаживается при достаточно больших временах. Это объясняется тем, что в начальный период процесса толщина диффузионного слоя δ очень мала и не превышает размер микронеровностей, тогда как в ходе распространения фронта диффузии вглубь фазы, напротив, δ становится настолько большой, что диффузионный поток практически перестает быть чувствительным к шероховатости поверхности электрода [12].

Наиболее сложной становится ситуация, когда нестационарный электрохимический процесс протекает в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля. В данном случае вклады стадий переноса заряда и массопереноса в кинетику электродного процесса сопоставимы, а их соотношение меняется во времени. Такие процессы играют особую роль при формировании металлических покрытий, в том числе, в микроэлектронике, когда требуется осуществить равномерное электроосаждение металла на поверхность достаточно сложного микро- и/или макрогеометрического профиля.

В работе [13] построена математическая модель процесса, протекающего в режиме смешанного диффузионно-кинетического контроля на электроде со средней шероховатостью поверхности ($1 < f_r \leq 3$) гармонического, фрактального или нерегулярного профиля при потенциостатической поляризации. Результаты моделирования показали, что i, t -хроноамперограммы шероховатого (rough) и плоского (flat) электродов связаны соотношением $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}} \cdot \varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$, в котором $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$ – это функция шероховатости. Она сложным образом зависит от фактора шероховатости f_r , среднего размера неровностей λ , а также от соотношения гетерогенной константы скорости k электродного процесса (стадии переноса заряда) и коэффициента диффузии электроактивного реагента D , изменяясь во времени от $\varphi = f_r$ до $\varphi = 1$.

Спектр электродных процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, весьма широк. Так, морфологически и структурно весьма чувствительным является сложный процесс катодного восстановления нитрат-иона [14–19]. Реакция электровосстановления NO_3^- -иона имеет большое практическое значение из-за необходимости контролировать содержание нитратов в водных средах, а также как способ получения азотсодер-

жащих соединений, прежде всего, аммиака как исходного соединения в производстве азотных удобрений. В данной работе процесс электровосстановления NO_3^- -иона рассматривается в качестве модельного при выявлении эффекта шероховатости поверхности электрода.

Среди переходных металлов IV-подгруппы медь проявляет наиболее высокую активность и селективность в электровосстановлении нитратов [20], при этом основным продуктом процесса на меди в кислой среде является ион аммония [21]. Для варьирования шероховатости медного электрода в нашей работе используется метод электроосаждения из сульфатных электролитов меднения, введение в которые органических добавок позволяет получать покрытия с варьируемой шероховатостью [22].

Исследование роли шероховатости в формировании каталитической активности электроосажденных медных покрытий осложнено тем, что процесс катодного восстановления NO_3^- -иона является многоэлектронным и многостадийным. Как следствие, выявление сугубо каталитического эффекта требует определения кинетических параметров электрохимической стадии, прежде всего, гетерогенной константы скорости переноса заряда. Для выделения кинетических токов могут быть использованы нестационарные электрохимические методы. Потенциодинамический метод (хроновольтамперометрия) позволяет выявить общие кинетические закономерности катодного процесса с участием нитрат-иона, интервал потенциалов его электровосстановления. В свою очередь, потенциостатический метод (хроноамперометрия) дает возможность оценить вклады диффузионной и электрохимической стадий в общую скорость процесса. В данной работе эти задачи решаются в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля с применением ранее разработанной нами теоретической модели электродного процесса на геометрически неоднородной поверхности электрода средней шероховатости [13]. Такие электроды могут найти применение в качестве электрохимических сенсоров для определения концентрации нитрат-ионов в водных средах.

Цель работы: установить влияние средней шероховатости поверхности электрода на кинетику нестационарного электрохимического процесса катодного восстановления нитрат-иона в условиях транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Задачи работы:

1. Методом электроосаждения синтезировать медные покрытия с различной шероховатостью и определить основные микроскопические и интегральные параметры морфологии поверхности полученных гальванических покрытий.

2. Определить интервал потенциалов электровосстановления нитрат-иона в кислой сульфатной среде на полученных медных покрытиях в потенциодинамических условиях катодной поляризации, установить общий характер кинетических затруднений процесса и определить условия реализации смешанного транспортно-кинетического контроля.

3. Выявить роль шероховатости синтезированных медных покрытий в кинетике катодного восстановления NO_3^- -иона в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля.

2. Экспериментальная часть

Исследования проводили на двух медных покрытиях толщиной ~1 мкм, полученных гальваностатическим осаждением на углесталловый электрод (ООО НТФ «Вольта») при плотности тока ~ 15 мА/см² из подкисленных растворов сульфата меди. Для варьирования морфологического состояния медных покрытий в состав сульфатного раствора меднения вводили различные органические добавки [22] (табл. 1): полиэтиленгликоль различной молярной массы (ПЭГ-1500, ПЭГ-4000), динатриевую соль 4,4-дитиобензолдисульфоновой кислоты (ДТБС) и 2-аминобензотиазол (АБТ). В качестве вспомогательного электрода при электроосаждении была использована медная пластина, а хлоридсеребряный электрод сравнения (ООО «НПП Томьаналит») находился в отдельном сосуде, который соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным агар-агаром с насыщенным раствором нитрата калия.

Перед нанесением покрытия поверхность

Таблица 1. Состав растворов для гальваностатического осаждения медных покрытий

Покрытие	Состав раствора меднения
№ 1	156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л HCl + 0.5 г/л ПЭГ-1500
№ 2	156 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л HCl + 0.12 г/л ДТБС + 0.5 г/л ПЭГ-4000 + 0.5 г/л АБТ

углеситаллового электрода была стандартизирована путем последовательной полировки на бархатной ткани алмазной суспензией с уменьшением размера зерна (1.5, 1.0, 0.5 мкм) до состояния зеркальной поверхности. После полировки электрод промывали дважды дистиллированной водой (бидистиллятом). Далее для очистки его поверхности от абразивных частиц и обезжиривания последовательно помещали его в ультразвуковую ванну на 3 минуты сначала в емкость с ацетоном, а затем с бидистиллятом, после чего поверхность электрода сушили с помощью фильтровальной бумаги.

Кинетику модельной реакции электровосстановления нитрат-иона на полученных медных покрытиях изучали нестационарными электрохимическими методами вольтамперо- и хроноамперометрии. Катодные поляризационные кривые регистрировали в диапазоне от бестокового значения потенциала до -700 мВ при различных скоростях сканирования потенциала (от 10 до 100 мВ/с). Хроноамперометрические измерения проводили при катодном потенциале -470 мВ, отвечающем реализации смешанного транспортно-кинетического контроля, регистрируя кривые спада тока в течение 1000 с. Рабочий раствор состава 10 мМ KNO_3 + 100 мМ H_2SO_4 перед экспериментом деаэрировали химически чистым аргоном непосредственно в электрохимической ячейке в течение 90 минут. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (ООО «НПП Томьяналит»), вспомогательным – графитовый электрод.

Все растворы готовили на воде аналитического качества (ГОСТ Р 52501-200), полученной на установке Ливам УПВА-5 (электропроводность 0.8–1.0 мкСм/см), с использованием реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Электрохимические исследования проводили на потенциостатах ИРС-сопрат или Р-20Х. Значения потенциалов в работе даны относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока рассчитана на единицу геометрической площади поверхности электрода.

Морфологическое состояние поверхности и количественные параметры микрогеометрии синтезированных медных покрытий оценивали по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ). Метод АСМ реализован на приборе Solver P47PRO в полуконтактном режиме скани-

рования образца с использованием композитных кантилеверов НА_FM (резонансная частота 74.025 кГц, константа упругости консоли кантилевера 3.5 Н/м, радиус закругления острия зонда 10 нм). АСМ-изображения получали на трех различных площадках сканирования 10×10 мкм². Среднеквадратичную шероховатость и фрактальную размерность поверхностного профиля находили по данным статистической обработки АСМ-данных в программе Gwyddion.

Площадь электроосажденных медных покрытий определяли методом осаждения монослоя свинца при недонапряжении (UPD Pb) в деаэрированном аргоном растворе 1 мМ PbCl_2 + 1 мМ HClO_4 при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с в соответствии с методикой, описанной в работе [23]. Регистрировали 10 циклов в области потенциалов от 130 до -320 мВ и после стабилизации вольтамперограммы (рис. 1) находили заряд, отвечающий осаждению монослоя свинца:

$$Q_{\text{UPD,Pb}} = \frac{1}{V} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE, \quad (1)$$

где $Q_{\text{UPD,Pb}}$ – заряд, мКл/см²; V – скорость сканирования потенциала, мВ/с; $i(E)$ – плотность тока при данном потенциале; E – потенциал, мВ.

Фактор шероховатости рассчитывали по формуле:

$$f_r = \frac{Q_{\text{UPD,Pb}}}{Q_s}, \quad (2)$$

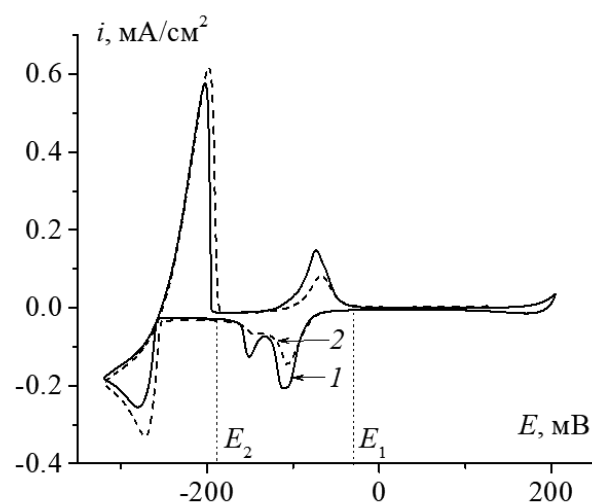


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные для покрытий № 1 (1) и № 2 (2) в растворе 1 мМ PbCl_2 + 0.01 М HClO_4 при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с

где Q_s – заряд, требуемый для формирования монослоя свинца, который принимали равным ~ 250 мКл/см² [23].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология и шероховатость электроосажденных медных покрытий

На рис. 2 показаны изображения поверхности, а также 3D- и 2D-профили синтезированных гальванических медных покрытий, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Видно, что оба покрытия являются морфологически неоднородными, при этом максимальная высота неровностей для покрытия № 1, осажденного из раствора с добавлением полиэтиленгликоля ПЭГ-1500, выше, чем для покрытия № 2, полученного из электролита, содержащего комплекс органических добавок. Это согласуется с данными работы [22], в которой методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено сглаживание поверхности гальванического медного покрытия, осажденного из сульфатного раствора в присутствии ПЭГ, ДТБС и АБТ. Визуальное сравнение морфологии полученных покрытий подтверждается анализом количественных параметров, характеризующих шероховатость поверхности (табл. 2). Действительно, средняя и среднеквадратичная шероховатость уменьшается примерно в полтора раза при переходе от покрытия № 1 к № 2, при этом среднее расстояние между соседними неровностями λ , напротив, увеличивается. Это находит отражение в снижении отношения общей площади сканируемой поверхности к ее проекции, которое в табл. 2 обозначено f_r (AFM), поскольку по определению действительно представляет собой фактор шероховатости. Однако данное значение, достаточно близкое к единице, оказалось существенно заниженным по сравнению с фактором шероховатости f_r (UPD), полученным электрохимическим методом. Это можно объяснить тем, что метод атомно-силовой микроскопии позволяет охарактеризовать шероховатость сравнительно

небольшого участка поверхности электрода, ограниченного площадкой АСМ-сканирования (в данной работе 10×10 мкм² = 10^{-6} см²). В то время как электрохимические методы дают возможность определить площадь поверхности электрода в целом. Геометрическая площадь рабочего электрода в работе составляет 0.07 см², что превышает размер площадки АСМ-сканирования в $7 \cdot 10^4$ раз. Как следствие, АСМ-метод позволяет регистрировать неровности нано- и микроуровня, но с его помощью в принципе не могут быть зарегистрированы морфологические неоднородности более крупного масштаба, превышающие размер площадки сканирования, которые, однако, вносят свой вклад в результат электрохимических измерений площади электрода. При этом обнаруженное ранее снижение степени морфологической разупорядоченности при переходе от покрытия № 1 к № 2 сохраняется как в случае f_r (AFM), так и для параметров f_r (UPD).

3.2. Вольтамперометрия электровосстановления нитрат-иона на медных покрытиях

При введении нитрата калия в сернокислый раствор в интервале от –100 до –600 мВ на катодных вольтамперограммах обоих исследуемых медных покрытий регистрируется четкий максимум (рис. 3а). Учитывая, что в отсутствие KNO₃ пики на поляризационной кривой в фоновом растворе в той же области потенциалов не фиксируются (пунктир на рис. 3а), наблюдаемый максимум на вольтамперограмме можно отнести процессу электровосстановления NO₃⁻-иона.

Увеличение скорости сканирования потенциала V приводит к росту плотности тока катодного пика i_{\max} , причем данная зависимость линеаризуется в координатах $i_{\max} - V^{0.5}$ (рис. 4а), что подтверждает нестационарный характер стадии диффузионного переноса. Отметим, что полученные линейные зависимости не экстраполируются в начало координат, что указывает на протекание побочного катодного процесса; наиболее вероятной в исследуемом кислом рас-

Таблица. 2. Параметры шероховатости медных покрытий

Параметр	Покрытие № 1	Покрытие № 2
Среднеквадратичная шероховатость (S_q), нм	53±5	32±2
Средняя шероховатость (S_a), нм	42±4	25±2
Среднее расстояние между соседними неровностями (λ), нм	965±33	1561±107
Фактор шероховатости f_r (AFM)	1.07±0.01	1.03±0.01
Фактор шероховатости f_r (UPD)	2.56±0.02	1.89±0.02

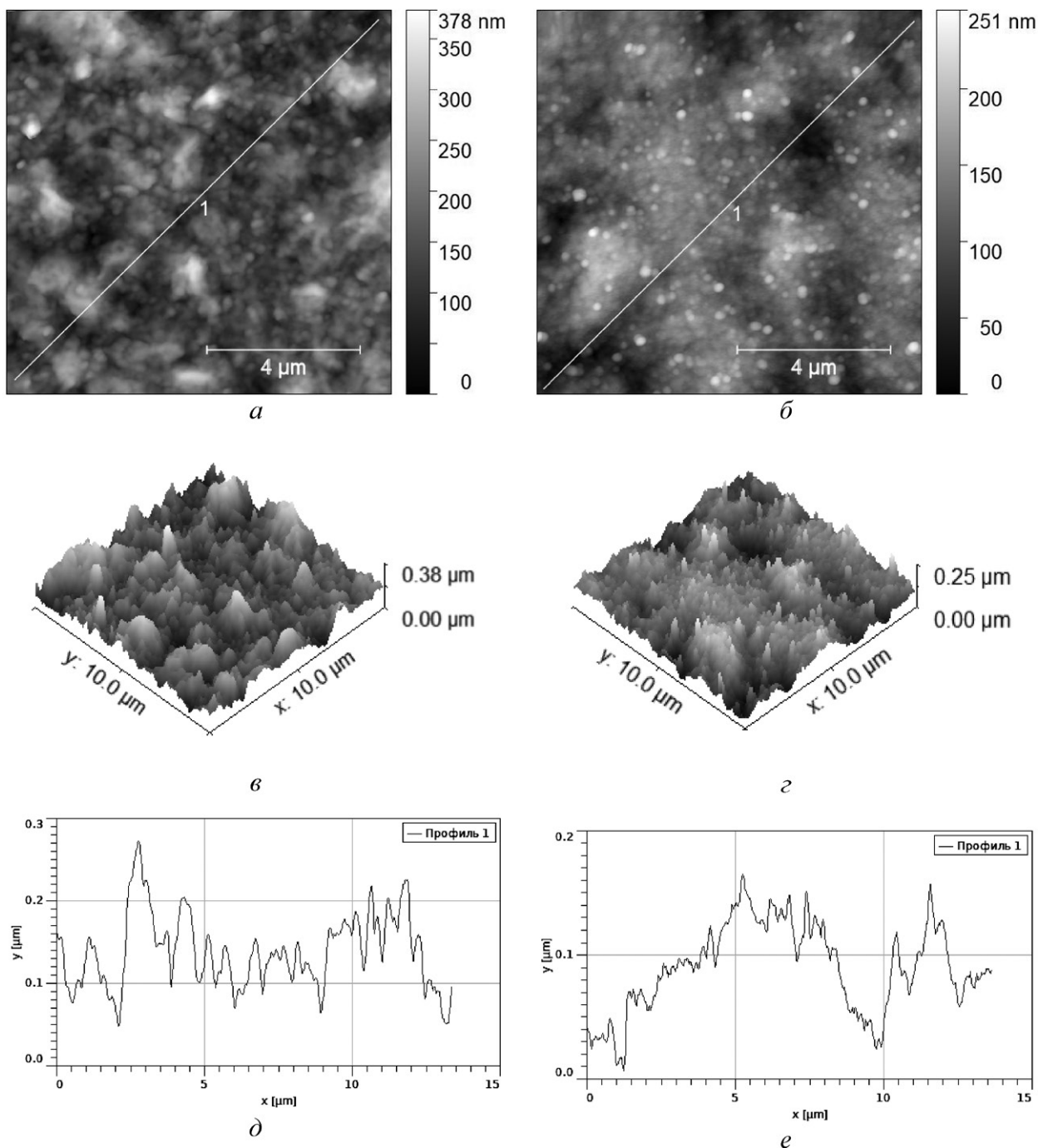


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности (а, б), трехмерные (в, г) и двумерные профили (д, е) медных покрытий № 1 (а, в, д) и № 2 (б, г, е)

творе представляется реакция выделения водорода. В свою очередь, зависимость потенциала максимума E_{max} от $\lg V$ линейна (рис. 4б). С увеличением скорости сканирования потенциал пика тока восстановления становится все более отрицательным. Это свидетельствует о необратимости замедленной стадии переноса заряда исследуемого процесса [24].

Сравнение вольтамперограмм на синтезированных медных покрытиях (рис. 3б) показывает, что катодный пик на более шероховатом покрытии № 1 формируется при менее отрицательных потенциалах. Смещение потенциала максимума в отрицательную сторону при переходе к менее шероховатому покрытию подтверждают также данные, полученные при разных скоростях раз-

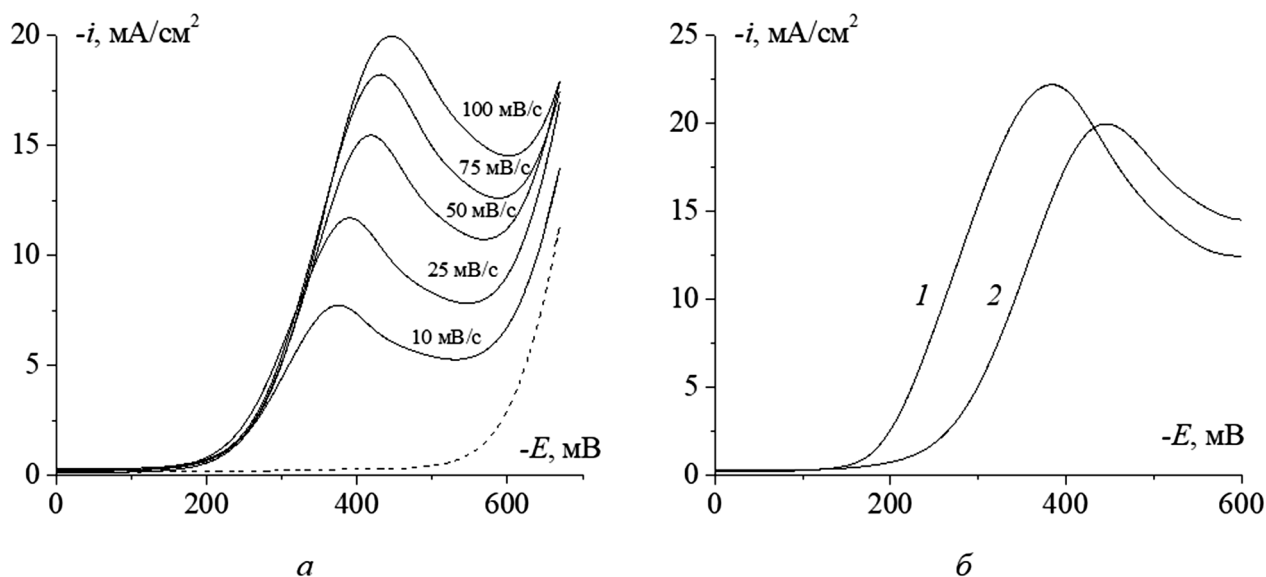


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе 10 мМ $\text{KNO}_3 + 100$ мМ H_2SO_4 : (а) – при разных скоростях сканирования потенциала на медном покрытии № 2; (б) – при скорости 25 мВ/с на медных покрытиях № 1 (1) и № 2 (2). Пунктир – вольтамперограмма, полученная на медном покрытии № 2 в фоновом растворе 100 мМ H_2SO_4 при 25 мВ/с

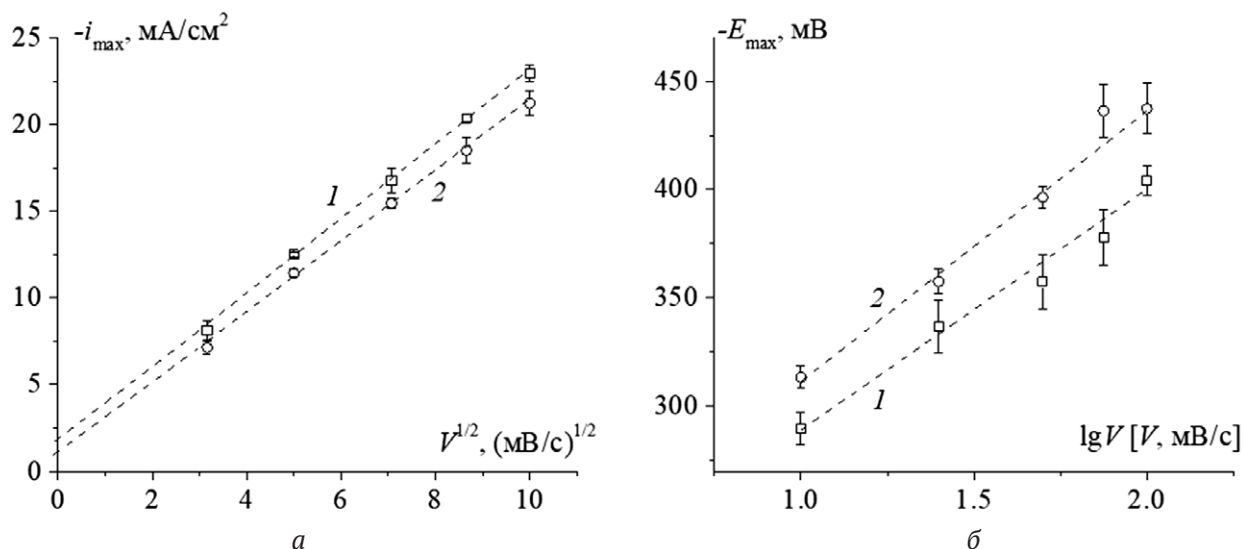


Рис. 4. Критериальные зависимости плотности тока (а) и потенциала (б) максимума катодной вольтамперограммы восстановления нитрат-иона в растворе 10 мМ $\text{KNO}_3 + 100$ мМ H_2SO_4 от скорости сканирования потенциала на медных покрытиях № 1 (1) и № 2 (2)

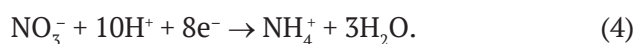
вертки потенциала (рис. 4а). Действительно, для покрытия № 2 зависимость $E_{\text{max}} - \lg V$ сдвигается примерно на 25 мВ в отрицательном направлении. Учитывая, что бестоковый потенциал при переходе от одного покрытия к другому практически не изменяется, можно заключить, что процесс электровосстановления нитрат-иона на более шероховатом покрытии № 1 характеризуется меньшим значением электродной поляризации по сравнению с покрытием № 2.

При этом $i_{\text{max}}, V^{1/2}$ -зависимости, полученные для двух исследуемых покрытий, напротив, достаточно близки. Возникает вопрос: следует ли плотность тока максимума i_{max} , рассчитанную на геометрическую площадь поверхности электрода, дополнительно нормировать на фактор шероховатости покрытий? Во-первых, предварительная оценка показывает, что такая поправка делением на f_r приводит к принципиально иному результату, а именно i_{max} для более гладко-

го покрытия № 2 становится выше, чем на покрытии № 1, что противоречит данным о снижении катодной поляризации на более шероховатом покрытии № 1. Во-вторых, в настоящее время теоретически обоснована процедура для корректного учета фактора шероховатости в вольтамперометрии только обратимого [25] и полностью необратимого [26] электродных процессов. В первом случае константа скорости стадии переноса заряда k очень велика, и лимитирующей стадией является нестационарный диффузионный перенос. Характерным признаком такого режима является отсутствие зависимости потенциала максимума от скорости сканирования. Очевидно, в исследуемой нами системе эта ситуация не реализуется. Для полностью необратимого процесса, напротив, значение константы k очень мало, поэтому лимитирующей стадией является перенос заряда. Согласно теории вольтамперометрии необратимого процесса на шероховатом электроде [26], учет шероховатости поверхности электрода является обязательным и сводится к делению силы тока на фактор шероховатости только в условиях быстрого сканирования потенциала, а именно при условии $\nu \gg 1$, где безразмерная скорость сканирования потенциала определяется выражением:

$$\nu = (nF\lambda^2/RTD) \cdot V. \quad (3)$$

Здесь F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, D – коэффициент диффузии нитрат-иона, в настоящей работе согласно [27] принимается $1.85 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Общее число электронов, участвующих в электровосстановлении, принимали равным $n = 8$. Действительно, согласно литературным данным [28–30] на медных поверхностях в кислой среде брутто-процесс электровосстановления нитрат-иона является восьмизлектронным и может быть описан следующим уравнением [31]:



В предположении, что электродный процесс полностью необратим, оценка безразмерной скорости для исследуемой системы приводит к значениям $\nu = 0.002–0.02$. Это означает, что используемые в работе скорости сканирования потенциала V настолько малы, что выполняется условие $\nu \ll 1$, при котором согласно [26] учет фактора шероховатости не требуется, поскольку к моменту достижения пика на вольтамперограмме диффузионный фронт становится пло-

ским. Следовательно, плотность тока должна быть рассчитана на геометрическую площадь поверхности электрода. Таким образом, токи максимума на покрытиях № 1 и № 2 должны были бы совпадать. Однако справедлив данный вывод только при условии реализации полностью необратимого процесса, которое, видимо, не выполняется в исследуемой системе из-за смешанно-кинетического контроля, что и вызывает наблюдаемое небольшое расхождение $i_{\text{max}}, V^{1/2}$ -зависимостей (рис. 4а).

3.3. Хроноамперометрия электровосстановления нитрат-иона в режиме смешанного диффузионно-кинетического контроля

Для количественной оценки роли морфологической неоднородности исследуемых покрытий в смешанной кинетике электровосстановления NO_3^- -иона использовали результаты потенциостатических исследований при $E = -470$ мВ. Выбор данного значения катодного потенциала обусловлен тем, что согласно результатам потенциодинамических измерений оно отвечает максимуму или спаду тока на вольтамперограмме (рис. 3а), когда вклад диффузионного массопереноса в кинетику электродного процесса становится достаточно весомым, а потому велика вероятность реализации смешанно-кинетического контроля в импульсном режиме потенциостатической поляризации. Форма кривых спада тока, перестроенных в коттрелевых координатах (рис. 5), подтверждает данное предположение. Действительно, при малых временах ток слабо зависит от времени, что соответствует заметному вкладу кинетической стадии. Однако со временем становится выраженным снижение тока, причем наблюдаемое при достаточно больших временах спрямление хроноамперограммы в коттрелевых координатах свидетельствует уже о диффузионном контроле процесса.

Для интерпретации полученных хроноамперограмм и оценки кинетических параметров стадии переноса заряда на двух медных покрытиях различной шероховатости (гетерогенной константы скорости k и плотности тока обмена $i_0 = nFk\nu$) использовали полученное нами ранее в работе [13] уравнение хроноамперограммы для электрохимического процесса, протекающего на шероховатом электроде в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля:

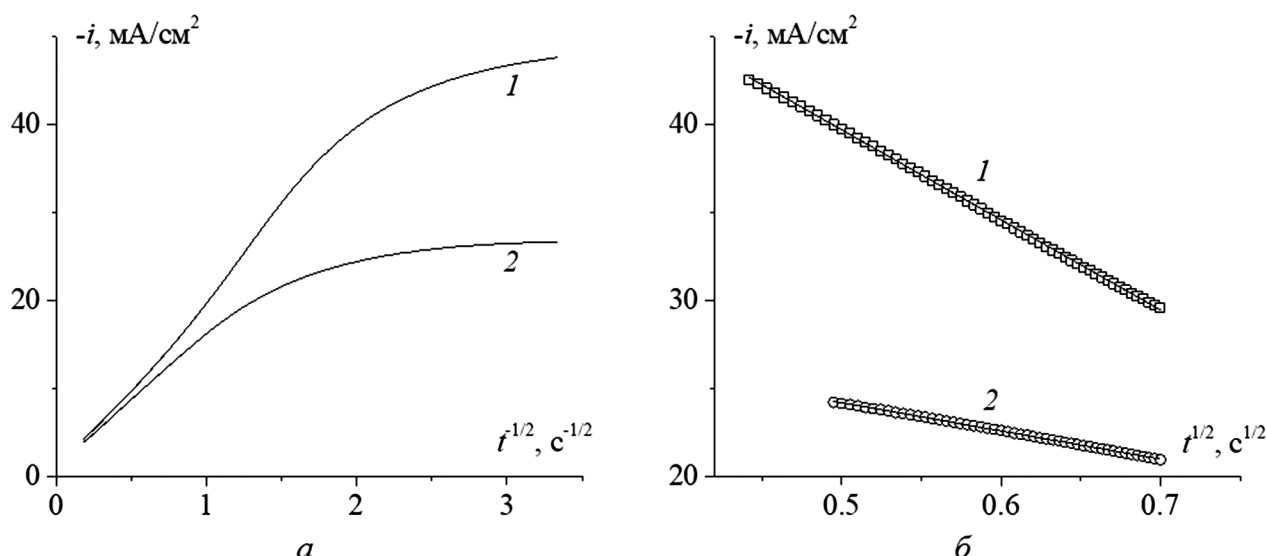


Рис. 5. (а) – Хроноамперограммы медных покрытий № 1 (1) и № 2 (2) в растворе 10 мМ KNO₃ + 100 мМ H₂SO₄ при потенциале -470 мВ, перестроенные в коттрелевых координатах. (б) – Начальные участки кривых спада тока, линейаризованные в критериальных $i, t^{1/2}$ -координатах

$$i(t)_{\text{rough}} = nFkc^v \cdot \exp\left(\frac{k^2t}{D}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{kt^{1/2}}{D^{1/2}}\right) \cdot \varphi(k, D, f_r, \lambda, t). \quad (5)$$

Здесь $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$ – функция шероховатости, представляющая собой отношение токов на шероховатом и плоском электродах. Анализ показал [13], что функция шероховатости равна единице $\varphi = 1$ при условии $(k^2t/D) \gg 1$, т. е. при больших временах, причем этому условию способствует выраженная замедленность стадии диффузии, когда $(k\lambda/D) \gg 1$. В другом предельном случае, когда $(k^2t/D) \ll 1$, т.е. при малых временах, функция шероховатости равна фактору шероховатости $\varphi = f_r$, причем выполнению такого условия способствует уже замедленность стадии переноса заряда, когда $(k^2t/D) \ll 1$. В области промежуточных значений (k^2t/D) функция шероховатости постепенно меняется во времени от f_r до 1 в пределах переходной области. Положение границ этой области сильно зависит от соотношения скоростей кинетической и диффузионной стадий: при уменьшении k (замедлении стадии переноса заряда) переходная область сдвигается в сторону больших времен и уширяется. Очевидно, что в таком случае учет шероховатости при расчете плотности тока является наиболее сложным, поскольку требует оценки функциональной зависимости $\varphi(k, D, f_r, \lambda, t)$.

Учитывая свойства функции шероховатости, получили асимптотические соотношения

для хроноамперограммы (5), которая в двух предельных случаях описывается следующими выражениями:

$$i(t)_{\text{rough}} = \begin{cases} f_r \cdot nFkc^v \left(1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{k}{D^{1/2}} t^{1/2}\right), & \text{если } \left(\frac{k^2t}{D}\right) \ll 1, \quad (6a) \\ \frac{nFD^{1/2}c^v}{(\pi t)^{1/2}}, & \text{если } \left(\frac{k^2t}{D}\right) \gg 1. \quad (6b) \end{cases}$$

Видно, что при больших временах хроноамперограмма не включает фактор шероховатости и описывается известным уравнением Коттрелла [24], т.е. отвечает сугубо диффузионному контролю процесса на плоском электроде. Это подтверждает линейаризация опытных кривых спада тока обоих покрытий при больших временах (рис. 5а). Их совпадение для двух покрытий различной шероховатости согласуется с тем, что фактор шероховатости не входит в выражение (6б), т. е морфологическая неоднородность уже не оказывает влияния на скорость электродного процесса в данном временном интервале. Используя формулу (6б), по тангенсу угла наклона прямолинейных участков $i, t^{1/2}$ -зависимостей (рис. 5а) рассчитали общее число электронов $n \approx 8$ участвующих в брутто-процессе электровосстановления нитрат-иона, которое согласуется с литературными данными [28–31].

С другой стороны, согласно соотношению (6а), при малых временах хроноамперограмма должна спрямляться в координатах $i - t^{1/2}$, что и

наблюдается в случае обоих исследуемых медных покрытий (рис. 5б). Численным сопоставлением выражения (6а) с начальными участками опытных кривых спада тока с использованием значений фактора шероховатости f_r (табл. 2), общего числа электронов $n = 8$ и коэффициента диффузии $D = 1.85 \cdot 10^{-5}$ см²/с [27] найдены константа скорости стадии переноса заряда k и плотность тока обмена $i_0 = nFkc^v$ (табл. 3).

Таблица. 3. Кинетические параметры электрохимической стадии на медных покрытиях

Параметр	Покрытие № 1 ($f_r = 2.56$)	Покрытие № 2 ($f_r = 1.89$)
Гетерогенная константа скорости k , см/с	$(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
Плотность тока обмена i_0 , мА/см ²	25.5 ± 0.8	16.2 ± 1.5

Сравнение полученных значений показывает, что кинетическая стадия процесса катодного восстановления нитрат-иона на более шероховатом медном электроде характеризуется более высокими значениями константы скорости и плотности тока обмена. Это свидетельствует об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к электродам, характеризующимся более высоким фактором шероховатости.

Важно отметить, что данный вывод получен с учетом нормировки скорости процесса на истинную площадь поверхности в рамках теоретической модели хроноамперометрии электрохимического процесса, протекающего на шероховатом электроде в режиме транспортно-кинетического контроля. Следовательно, выявленное увеличение константы скорости не является кажущимся, так как не обусловлено лишь сугубо геометрическим увеличением габаритной площади поверхности медного электрода.

Возможными причинами роста k и i_0 при переходе от покрытия № 2 к покрытию № 1 могут быть изменение структуры поликристаллического образца с выходом на поверхность более каталитически активных кристаллических граней, увеличение числа активных адсорбционных центров из-за роста доли участков поверхности малой кривизны, рост уровня дефектности поверхности образца. Выявление конкретных причин наблюдаемого повышения электрокаталитической активности медного покрытия не во-

шло в задачи настоящей работы и требует проведения дополнительных исследований.

Использованный в работе подход для определения параметров кинетической стадии позволяет корректно оценить роль морфологической неоднородности в изменении электрокаталитической активности шероховатого электрода, на поверхности которого протекает сложный электрохимический процесс в режиме транспортно-кинетического контроля. В рамках данного подхода количественно учитывается вклад некинетической (диффузионной) стадии в значение скорости изучаемого процесса, а также выделяется сугубо геометрический эффект, связанный только с изменением площади поверхности электрода.

4. Заключение

Гальваностатическим электроосаждением из водных сульфатных растворов с органическими добавками синтезированы медные покрытия с различными значениями фактора шероховатости (2.56 ± 0.02 и 1.89 ± 0.02) и размеров неровностей (средняя шероховатость покрытий 42 ± 4 и 25 ± 2 нм). Электровосстановлению нитрат-иона в кислом водном растворе на обоих полученных покрытиях отвечает интервал катодных потенциалов от -100 до -600 мВ по шкале стандартного водородного электрода. Анализом характеристических параметров вольтамперометрии (потенциала и плотности тока максимума) выявлен нестационарный характер стадии диффузионного переноса, необратимость замедленной электрохимической стадии исследуемого процесса и снижение электродной поляризации на более шероховатом покрытии.

С применением нестационарного метода хроноамперометрии выявлен режим смешанного транспортно-кинетического контроля процесса электровосстановления нитрат-иона в кислой среде при потенциостатической катодной поляризации. Показано, что эффект шероховатости не вносит вклад в кинетику процесса при больших временах, когда контролирующей стадией является нестационарная диффузия NO_3^- -ионов.

В рамках разработанной ранее теоретической модели электрохимического процесса, протекающего в смешанно-кинетическом режиме на шероховатом электроде, показано, что плотность тока, регистрируемая в начальный период получения кривых спада тока, должна быть нормирована на фактор шероховатости. На основа-

нии этого предложен подход для оценки основных кинетических параметров стадии переноса заряда для процесса, протекающего на шероховатых электродах в транспортно-кинетическом режиме. Подход основан на сопоставлении начальных участков экспериментальных кривых спада тока с асимптотическим соотношением, описывающим хроноамперограмму при малых временах.

Применение данного подхода к анализу данных, полученных для двух синтезированных в работе медных покрытий, позволило установить, что гетерогенная константа скорости и плотность тока обмена процесса электровосстановления нитрат-иона увеличиваются с ростом фактора шероховатости. Данный эффект не вызван сугубо геометрическим увеличением истинной площади поверхности электрода, а потому можно сделать вывод об увеличении электрокаталитической активности меди в исследуемой реакции при переходе к более шероховатым электродам.

Заявленный вклад авторов

Вдовенков Ф. А. – проведение исследований, написание текста. Козадеров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Тараканов П. П. – проведение исследований, Фомин П. В. – проведение исследований.

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. Trasatti S., Parsons R. Interphases in systems of conducting phases (Recommendations 1985). *Pure and Applied Chemistry*. 1986;58(3): 437–454. <https://doi.org/10.1351/pac198658030437>
2. Bard A. J., Inzelt G., Scholz F. (Eds.). *Electrochemical dictionary*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29551-5>
3. Jiang K., Huang Y., Zeng G., Toma F.M., Goddard III W. A., Bell A. T. Effects of surface roughness on the electrochemical reduction of CO₂ over Cu. *ACS Energy Letters*. 2020;5(4): 1206–1214. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00482>
4. Popov K. I., Živković P. M., Nikolić N. D., Branković G. The effect of the electrode surface roughness at low level of coarseness on the polarization characteristics of electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 2010;55(6): 1919–1925. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.085>
5. Xie X., Holze R. Electrode kinetic data: geometric vs. real surface area. *Batteries*. 2022;8(10):146. <https://doi.org/10.3390/batteries8100146>
6. Dobri G., Banu A., Donath C., ... Marcu M. Effect of surface roughness on the electrochemical behavior and corrosion resistance of TiTaNbZrAg alloy with different amounts of tantalum in bulk composition. *Materials*. 2024;17(21): 5217. <https://doi.org/10.3390/ma17215217>
7. Xu R., Jin X., Bi H., Zhang Zh., Li M. Effect of surface roughness on contact resistance and electrochemical corrosion behavior of 446 stainless steel in simulated anode environments for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2024;28: 3087–3098. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05864-z>
8. Kim Y., Yoo M., Moon M. Effects of surface roughness on the electrochemical properties and galvanic corrosion behavior of CFRP and SPCC alloy. *Materials*. 2020;13(18): 4211. <https://doi.org/10.3390/ma13184211>
9. Douglass Jr. E. F., Driscoll P. F., Liu D., Burnham N. A., Lambert C. R., McGimpsey W. G. Effect of electrode roughness on the capacitive behavior of self-assembled monolayers. *Analytical Chemistry*. 2008;80(20): 7670–7677. <https://doi.org/10.1021/ac800521z>
10. Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1-2): 353–376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
11. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons; 2001.
12. Козадеров О. А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 6–21. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/171>
13. Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А. Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>
14. Lebedeva O., Kuznetsova I., Kultin D., ... Kustov L. Efficiency of the electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: do the surface nanostructures play an essential role? *Catalysts*. 2025;15(7): 666. <https://doi.org/10.3390/catal15070666>
15. Pérez-Gallent E., Figueiredo M. C., Katsounaros I., Koper M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2017;227: 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.147>
16. Farina R., D'Arrigo G., Alberti A., ... Libertino S. Copper micro-flowers for electrocatalytic sensing of nitrate ions in water. *Sensors*. 2024;24(14): 4501. <https://doi.org/10.3390/s24144501>
17. Hou T., Shan T., Rong H., Zhang J. Nitrate electroreduction to ammonia over copper-based catalysts. *ChemSusChem*. 2025;18(9): e202402331. <https://doi.org/10.1002/cssc.202402331>
18. Farina R., D'Arrigo G., Alberti A., ... Libertino S. Electrochemical growth of copper crystals on SPCE for

electrocatalysis nitrate reduction. *Nanomaterials*. 2024;14(21): 1704. <https://doi.org/10.3390/nano14211704>

19. Shih Y.-J., Wu Z.-L., Lin C.-Y., Huang Y.-H., Huang C.-P. Manipulating the crystalline morphology and facet orientation of copper and copper-palladium nanocatalysts supported on stainless steel mesh with the aid of cationic surfactant to improve the electrochemical reduction of nitrate and N₂ selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;273: 119053. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119053>

20. Dima G. E., De Vooy A. C. A., Koper M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;554–555: 15–23. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01443-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01443-2)

21. Rosca V., Duca M., De Groot M. T., Koper M. T. M. Nitrogen cycle electrocatalysis. *Chemical Reviews*. 2009;109(6): 2209–2244 <https://doi.org/10.1021/cr8003696>

22. Kozaderov O., Sotskaya N., Yudenkova L., Buylov N., Ilina E. Electrocrystallization and morphology of copper coatings in the presence of organic additives. *Coatings*. 2023;13(11): 1896. <https://doi.org/10.3390/coatings13111896>

23. Giri S. D., Sarkar A. Estimating surface area of copper powder: A comparison between electrochemical, microscopy and laser diffraction methods. *Advanced Powder Technology*. 2018;29(12): 3520–3526. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.09.034>

24. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир; 1974. 552 с.

25. Kozaderov O. A., Lozovskii V. V., Vvedenskii A. V. Chronovoltammetry of the anodic dissolution of Ag-Au alloys in nitrate environments. *Protection of Metals*. 2008;44(4): 333–342. <https://doi.org/10.1134/S0033173208040036>

26. Бедова Е. В., Колганова Д. И., Козадеров О. А. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 41–48. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2833>

27. Abir A. Y., Nizam Uddin S. M., Hasan M., ... Hasnat M. A. Cu-electrodeposited gold electrode for the sensitive electrokinetic investigations of nitrate reduction and detection of the nitrate ion in acidic medium. *Results in Chemistry*. 2023;5: 100702. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100702>

28. Butcher D. P., Gewirth D. P. Nitrate reduction pathways on Cu single crystal surfaces: effect of oxide and Cl⁻. *Nano Energy*. 2016;29: 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.024>

29. Bae S.-E., Stewart K. L., Gewirth A. A. Nitrate adsorption and reduction on Cu(100) in acidic solution. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(33): 10171–10180. <https://doi.org/10.1021/ja071330n>

30. Bae S. E., Gewirth A. A. Differential reactivity of Cu(111) and Cu(100) during nitrate reduction in acid electrolyte. *Faraday Discuss*. 2008;140: 113–23; <https://doi.org/10.1039/b803088j>

31. Pletcher D., Poorabedi Z. The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid *Electrochimica Acta*. 1979;24: 1253–1256. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87081-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87081-4)

Информация об авторах

Вдовенков Фрол Александрович, аспирант, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4737-9218>
f.vdovenkov@gmail.com

Тараканов Павел Павлович, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-6901-8772>
tarakanov.pavlik2015@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

Фомин Павел Витальевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-7167-7795>
pavel1.fomin@bk.ru

Поступила в редакцию 28.04.2025; одобрена после рецензирования 26.05.2025; принята к публикации 15.09.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 535

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

Кремниевые нанонити, модифицированные наночастицами Au/Ag, для безметочной диагностики онкомаркера ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

К. А. Гончар^{1, 2✉}, Н. Ю. Саушкин³, Ж. В. Самсонова³, Л. А. Осминкина^{1, 2✉}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Ленинские Горы, 1, 2, 119991 Москва, Российская Федерация

²Институт биологического приборостроения Российской академии наук, ул. Институтская, 7, 142290 Пущино, Российская Федерация

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1, 3, 119991 Москва, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Простат-специфический антиген (ПСА) – важный биомаркер, используемый для ранней диагностики рака предстательной железы. В работе представлены подложки на основе кремниевых нанонитей, покрытых биметаллическими наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNWs), для высокочувствительной детекции ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Экспериментальная часть: Технология изготовления AuAg@SiNWs основана на простых и доступных методах химического травления и осаждения металлов, что делает её удобной для масштабирования и применения в медицине. Толщина массива кремниевых нанонитей составляла около 800 нм, при этом биметаллический слой наночастиц формировался преимущественно в верхней части наноструктур и имел толщину 100–200 нм. Для обеспечения биоспецифичности сенсора поверхность AuAg@SiNWs была функционализована антителами. Проведённый анализ ГКР-спектров продемонстрировал чёткую зависимость интенсивности характерных амидных пиков (в частности, в области 1294 и 1030 см⁻¹) от концентрации ПСА, начиная с 1 нг/мл. Расчётная калибровочная зависимость в диапазоне 0.001–1 мкг/мл показала высокую степень линейности ($R^2 = 0.96$), а устойчивое присутствие характерных пиков в спектрах при концентрации 1 нг/мл свидетельствует о высокой функциональной чувствительности платформы.

Выводы: Полученные результаты подтверждают, что подложки на основе AuAg@SiNWs обладают высоким потенциалом для безметочной и высокочувствительной детекции белковых онкомаркеров, таких как ПСА, и могут быть использованы в качестве основы для создания компактных биосенсоров в рамках лабораторной диагностики и point-of-care систем.

Ключевые слова: кремниевые нанонити, онкомаркер ПСА, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10062, <https://rscf.ru/project/22-72-10062/>.

Благодарности: Использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М. В. Ломоносова, а также оборудование ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенное МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука и университеты» и в рамках Программы развития МГУ.

✉ Гончар Кирилл Александрович, e-mail: k.a.gonchar@gmail.com

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

© Гончар К. А., Саушкин Н. Ю., Самсонова Ж. В., Осминкина Л. А., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Гончар К. А., Саушкин Н. Ю., Самсонова Ж. В., Осминкина Л. А. Кремниевые нанонити, модифицированные наночастицами Au/Ag, для безметочной диагностики онкомаркера ПСА методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 40–45. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

For citation: Gonchar K. A., Saushkin N. Yu., Samsonova J. V., Osminkina L. A. Silicon nanowires modified with Au/Ag nanoparticles for the label-free detection of prostate-specific antigen using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 40–45. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

1. Введение

Рак занимает первое место среди основных проблем для выживания человека из-за его большой угрозы здоровью во всем мире. Рак простаты является самым распространенным раком среди мужчин в возрасте старше 50 лет. Ранняя диагностика рака простаты связана с простатическим специфическим антигеном (ПСА), который считается золотым стандартом биомаркера. ПСА – это 34-кДа одноцепочечный гликопротеин, секретлируемый предстательной железой [1]. Известно, что увеличение концентрации сывороточного ПСА при раке простаты происходит из-за роста опухолевых клеток, разрушения пораженного органа и попадания антигена в общий кровоток. Концентрацию ПСА выше 4 нг/мл обнаруживают примерно у 80–90 % больных раком предстательной железы и у 10–20 % больных аденомой простаты.

На сегодняшний день для определения уровня ПСА используются такие методы как иммуноферментный анализ (ИФА) [2], иммунохроматографический анализ [3], хемилюминесцентный иммуноанализ [4], полевой транзистор на основе кремниевой нанонити [5], комбинационное рассеяние [6]. Одним из набирающих популярность методов обнаружения ПСА является гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [7–9]. ГКР представляет собой модификацию комбинационного рассеяния света, в которой наблюдается резкое усиление сигнала от молекул, адсорбированных на наноструктурированных поверхностях благородных металлов, чаще всего золота или серебра. Эффективность ГКР во многом определяется морфологией наноструктуры, типом металла и расстоянием между анализируемыми молекулами и металлической поверхностью.

Наноструктурированные подложки кремния в последние годы активно исследуются как основа для создания ГКР-активных сенсорных чипов. Принципиальным их преимуществом является высокая степень структурной управляемости, позволяющая целенаправленно модифицировать морфологию кремниевой основы на этапе синтеза. К таким подложкам относятся кремни-

евые нанонити (КНН), полученные методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ) [10, 11]. Путём варьирования параметров МСХТ можно контролировать такие характеристики, как размер пор, высота и диаметр нанонитей, плотность и ориентация наноструктур, а также степень их взаимной агрегации. Для придания таким подложкам ГКР-активных свойств, КНН дополнительно покрываются серебряными и/или золотыми наночастицами [12, 13]. Данные структуры уже продемонстрировали свою эффективность в детектировании бактерий [12], а также исследовании их чувствительности к антибиотикам [13].

В работе [14] была продемонстрирована возможность детектирования ПСА методом ГКР, используя КНН, покрытые аптамерами. Однако в этой работе использовались исключительно серебряные наночастицы, которые, несмотря на высокую эффективность усиления сигнала, подвержены окислению и структурным изменениям при хранении. Это существенно снижает воспроизводимость и стабильность ГКР-ответа во времени, особенно при работе с биологическими жидкостями. Такие подложки уступают по надежности биметаллическим системам Au/Ag, которые обеспечивают более стабильное плазмонное поведение и лучшую химическую устойчивость поверхности.

Задачей настоящего исследования является разработка и оценка эффективности ГКР-активных подложек на основе КНН, модифицированных наночастицами золота и серебра, для высокочувствительного детектирования ПСА с использованием иммобилизованных антител в качестве биоселективного элемента.

2. Методика эксперимента

КНН, модифицированные наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNW), были получены методом МСХТ пластины кристаллического кремния (с-Si) *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.8–1.2 Ом·см. Пластина с-Si была сначала очищена в ацетоне, затем в изопропанолe с помощью ультразвуковой ванны,

затем погружена в 5 М HF для удаления естественного оксида с ее поверхности.

На первом этапе происходило осаждения золотых наночастиц на поверхность c-Si путем погружения пластины в раствор 0.01 М AuCl₃ : 5 М HF в объемном соотношении 1:1 на 15 секунд. На втором этапе МСХТ пластина c-Si, покрытая золотыми наночастицами, была помещена в раствор 30%-ной H₂O₂ : 5 М HF в объемном соотношении 1:10 на 2 минуты. На этом этапе происходило травление под золотыми наночастицами, что позволяло наночастицам проникать вглубь c-Si, тем самым формируя КНН.

После этого полученные массивы КНН поочередно погружались в раствор 0.02 М AgNO₃ : 5 М HF в объемном соотношении 1:1, а затем в раствор 0.01 М AuCl₃ : 5 М HF в объемном соотношении 1:1 на 30 секунд в каждый. Таким образом были получены КНН, модифицированные наночастицами Ag и Au (AuAg@SiNWs).

Для исследования морфологии полученных AuAg@SiNWs использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Carl Zeiss SUPRA 40.

Была проведена проверка возможности регистрации сигнала ПСА методом ГКР при его неспецифическом взаимодействии с различными типами подложек. Установлено, что в отсутствие антител, обеспечивающих специфическое связывание антигена, детектирование ПСА с использованием данных наноструктурированных подложек оказалось невозможным. Для обеспечения специфического взаимодействия ПСА с поверхностью AuAg@SiNWs требовалась предварительная модификация подложек антителами, способными к ковалентному присоединению за счёт тиольных групп к золотым наночастицам.

Восстановление дисульфидных мостиков в молекулах антител с целью генерации свободных тиольных групп осуществлялось в соответствии с методикой, описанной в работе [15]. К 1 мг моноклональных антител (мАт), специфичных к ПСА (клон 5А6, Хайтест, Москва) в 10 мМ фосфатно-солевом буферном растворе, рН 7.3 (ФБР), содержащем 5 мМ ЭДТА добавляли 12 мг 2-меркаптоэтанолamina и инкубировали 1.5 часа при 37 °С. Низкомолекулярные компоненты реакции были удалены с использованием обессоливающей гель-фильтрационной колонки PD-10 на основе Сефадекса G-25 (GE Healthcare, США).

Для длительного хранения итоговый раствор восстановленных антител хранили при –20 °С в 50%-ном глицерине. AuAg@SiNWs инкубиро-

вали в растворе восстановленных антител (10 мкг/мл в физиологическом растворе) в течение 1 часа при комнатной температуре при слабом перемешивании, после чего отмывали 3 раза по 1 минуте физиологическим раствором, содержащим 0.1 % Tween 20. AuAg@SiNWs с иммобилизованными восстановленными антителами инкубировали в растворе ПСА в физиологическом растворе в диапазоне концентраций 0–1000 нг/мл в течение 1 часа при комнатной температуре при слабом перемешивании, после чего отмывали 3 раза по 1 минуте физиологическим раствором, содержащим 0.1 % Tween 20.

Спектры ГКР измеряли с помощью конфокального микроскопа Confotec™ MR350 с лазерным возбуждением на длине волны 633 нм и мощностью 1 мВт.

3. Результаты и обсуждение

СЭМ микрофотография полученных подложек AuAg@SiNWs представлена на рис. 1. Слой КНН имеет толщину приблизительно 800 нм, в то время как биметаллический слой наночастиц в верхней части нанонитей варьируется от 100 до 200 нм. Такая толщина слоя предполагает достаточно плотное покрытие для оптимального плазмонного усиления. Большие частицы на поверхности КНН являются серебряными наночастицами, в то время как светлые точки на их поверхности являются золотыми наночастицами. Светлые точки на границе нанонити – подложка c-Si соответствуют золотым наночастицам, которые проникли вглубь структуры при формировании КНН.

На рис. 2 представлен ГКР-спектр, зарегистрированный от образца модифицированных

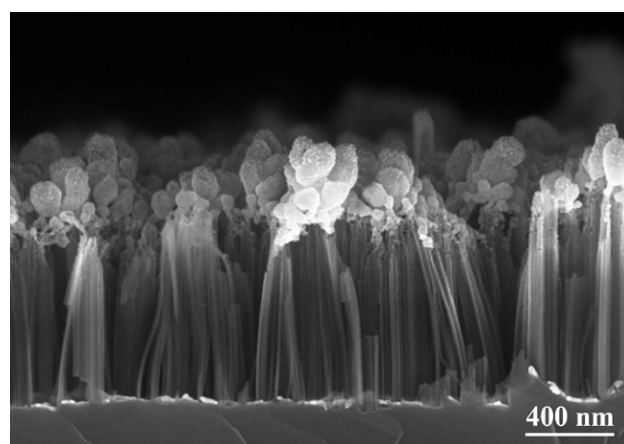


Рис. 1. Микрофотография СЭМ образца AuAg@SiNWs

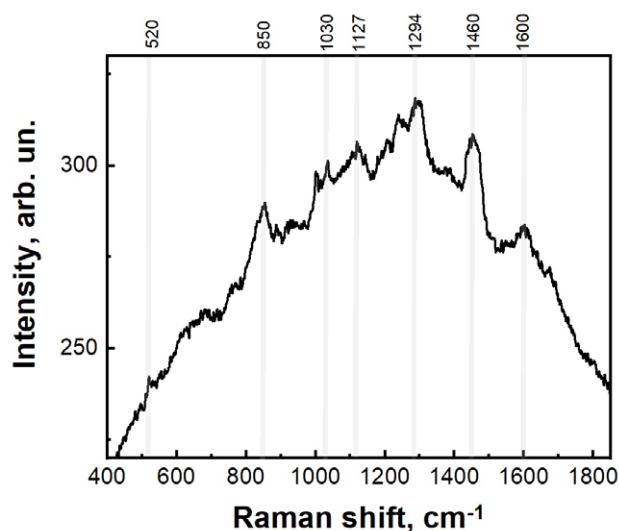


Рис. 2. ГРП-спектр ПСА, адсорбированного на подложке AuAg@SiNWs с концентрацией 1 мкг/мл

антителами подложек AuAg@SiNWs после инкубации с раствором ПСА в концентрации 1 мкг/мл. Пик при 520 см^{-1} соответствует оптической фононной моде $c\text{-Si}$, формирующей основу нанонитей. Увеличение фонового сигнала связано с фотолюминесценцией КНН.

Остальные пики в спектре можно отнести к вибрациям биомолекул белковой природы: пик на 1000 см^{-1} соответствует симметричному растяжению фенильной группы, характерному для ароматической α -аминокислоты фенилаланина, входящей в состав большинства белков. Полосы в диапазоне $1110\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям амида III; полоса на 1294 см^{-1} – растяжениям связей C-N и N-H в амиде III; пик на 1460 см^{-1} связан с деформационными колебаниями угла C-NH в амиде II; а сигнал на 1600 см^{-1} – с колебаниями C=O пептидной связи в амиде I [14, 16]. Эти наблюдения подтверждают возможность эффективного и точного детектирования белка ПСА с использованием разработанных композитных подложек AuAg@SiNWs методом ГРП.

На рис. 3 представлены спектры ГРП, зарегистрированные от подложек AuAg@SiNWs после инкубации с различными концентрациями ПСА: от 1 мкг/мл до 1 нг/мл. Спектр, соответствующий наибольшей концентрации, приведён вверху (чёрный), спектр контрольной подложки с антителами без ПСА – внизу (фиолетовый). Спектры представлены после вычитания фотолюминесцентного фона и вертикально смещены для наглядности.

Следует отметить, что спектры ПСА и антител демонстрируют сходные особенности, что обусловлено их общей белковой природой. Однако в спектрах ПСА отчётливо проявляются полосы в области 1294 см^{-1} и 1030 см^{-1} , интенсивность которых существенно превышает аналогичные сигналы в спектрах антител. Это указывает на вклад молекул ПСА в усиление ГРП-отклика и подтверждает возможность их селективной детекции на фоне белковых матриц.

На рис. 4 представлена калибровочная зависимость интенсивности ГРП-сигнала в области 1294 см^{-1} от концентрации ПСА в диапазоне от 1 нг/мл до 1 мкг/мл. Линейная аппроксимация экспериментальных данных описывается уравнением $y = 1969.1 + 411.4x$, с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.96$, что свидетельствует о высокой степени корреляции между концентрацией антигена и интенсивностью спектрального отклика. Наблюдаемая линейная зависимость подтверждает возможность количественного анализа ПСА на основе интенсивности амидного пика в ГРП-спектре. В диапазоне низких концентраций, начиная с 1 нг/мл, отчётливо регистрируется специфический сигнал, что демонстрирует чувствительность разработанной сенсорной платформы.

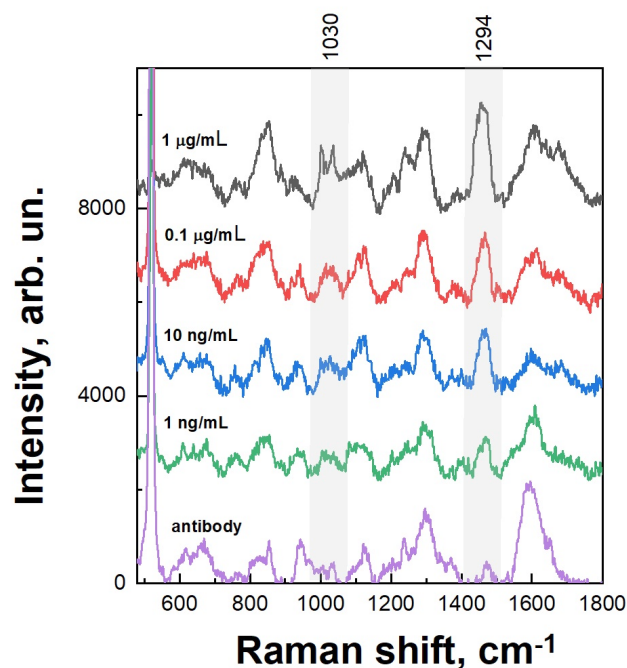


Рис. 3. Спектры ГРП, зарегистрированные от подложек AuAg@SiNWs после инкубации с различными концентрациями ПСА: от 1 мкг/мл до 1 нг/мл

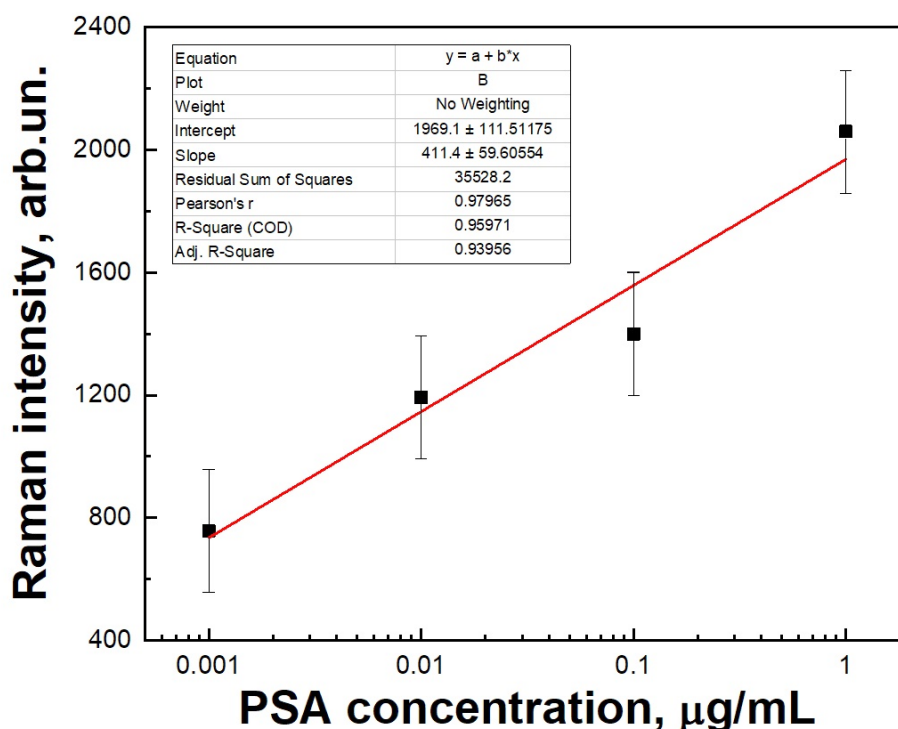


Рис. 4. Калибровочная зависимость интенсивности ГКР-сигнала в области 1294 см^{-1} от концентрации ПСА в диапазоне от 1 мкг/мл до 1 нг/мл

4. Заключение

В работе представлена разработка и экспериментальная оценка воспроизводимых и чувствительных подложек для ГКР, основанных на массивах кремниевых нанонитей, модифицированных биметаллическими наночастицами золота и серебра (AuAg@SiNWs). Используемые методы химического травления и металлоосаждения являются технологически простыми, масштабируемыми и совместимыми с кремниевой микроэлектроникой, что делает предложенный подход перспективным для практической реализации.

Толщина массива кремниевых нанонитей составляла около 800 нм, при этом биметаллический слой наночастиц формировался преимущественно в верхней части наноструктур и имел толщину 100–200 нм. Такая архитектура обеспечивает плотное и локализованное размещение наночастиц металлов, способствующее формированию горячих точек и эффективному плазмонному усилению сигнала.

Для обеспечения биоспецифичности сенсора поверхность AuAg@SiNWs была функционализована антителами, специфичными к простатическому специфическому антигену. Проведенный анализ ГКР-спектров продемонстрировал четкую зависимость интенсивности характерных амидных пиков (в частности, в области

1294 и 1030 см^{-1}) от концентрации ПСА, начиная с 1 нг/мл. Расчётная калибровочная зависимость в диапазоне 0.001–1 мкг/мл показала высокую степень линейности ($R^2 = 0.96$). Устойчивое присутствие характерных пиков в спектрах при концентрации 1 нг/мл свидетельствует о высокой функциональной чувствительности платформы.

Полученные результаты подтверждают, что подложки на основе AuAg@SiNWs обладают высоким потенциалом для высокочувствительной детекции белковых онкомаркеров, таких как ПСА, и могут быть использованы в качестве основы для создания компактных биосенсоров в рамках лабораторной диагностики и point-of-care систем.

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. Pinsky P. , Prorok P. C., Yu K., ... Andriole G. L. Extended mortality results for prostate cancer screening in

the PLCO trial with median follow-up of 15 years. *Cancer*. 2017;123(4): 592–599. <https://doi.org/10.1002/cncr.30474>

2. Zangar R. C., Daly D. S., White A. M. ELISA microarray technology as a high-throughput system for cancer biomarker validation. *Expert Review of Proteomics*. 2006;3(1): 37–44. <https://doi.org/10.1586/14789450.3.1.37>

3. Li X., Li W., Yang Q., ... Chang J. Rapid and quantitative detection of prostate specific antigen with a quantum dot nanobeads-based immunochromatography test strip. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(9): 6406–6414. <https://doi.org/10.1021/am5012782>

4. Zhao L., Sun L., Chu X. Chemiluminescence immunoassay. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009;28(4): 404–415. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.12.006>

5. Presnova G., Presnov D., Krupenin V., ... Rubtsova M. Biosensor based on a silicon nanowire field-effect transistor functionalized by gold nanoparticles for the highly sensitive determination of prostate specific antigen. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017;88: 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.08.054>

6. Correia N. A., Batista L. T. A., Nascimento R. J. M., ... Pinheiro A. L. B. Detection of prostate cancer by Raman spectroscopy: a multivariate study on patients with normal and altered PSA values. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*. 2020;204: 111801. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111801>

7. Cheng Z., Choi N., Wang R., ... Choo J. Simultaneous detection of dual prostate specific antigens using surface-enhanced Raman scattering-based immunoassay for accurate diagnosis of prostate cancer. *ACS Nano*. 2017;11(5): 4926–4933. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01536>

8. Hao T., Wu X., Xu L., ... Xu C. Ultrasensitive detection of prostate-specific antigen and thrombin based on gold-upconversion nanoparticle assembled pyramids. *Small*. 2017;13(19): 1603944. <https://doi.org/10.1002/smll.201603944>

9. Zhao J., Wang J., Liu Y., ... Zhao B. Detection of prostate cancer biomarkers via a SERS-based aptasensor. *Biosensors and Bioelectronics*. 2022;216: 114660. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114660>

10. Гончар К. А., Божьев И. В., Шалыгина О. А., Осминкина Л. А. Оптические свойства кремниевых нанонитей, полученных методом металл-стимулированного химического травления с использованием золотых наночастиц. *Письма в ЖЭТФ*. 2023;117(2): 115–120. <https://doi.org/10.31857/S1234567823020052>

11. Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., ... Осминкина Л. А. Фотолуминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>

12. 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>

13. Nazarovskaia D. A., Domnin P. A., Gyuppenen O. D., ... Osminkina L. A. Bimetallic AuAg-coated porous silicon nanowire platform for rapid SERS-based antibiotic susceptibility testing. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2025;19: 100524. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100524>

14. Ouhibi A., Raouafi A., Lorrain N., Guendouz M., Raouafi N., Moadhen A. Functionalized SERS substrate based on silicon nanowires for rapid detection of prostate specific antigen. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2021;330: 129352. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129352>

15. Karyakin A. A., Presnova G. V., Rubtsova M. Y., Egorov A. M. Oriented immobilization of antibodies onto the gold surfaces via their native thiol groups. *Analytical Chemistry*. 2000;72(16): 3805–3811. <https://doi.org/10.1021/ac9907890>

16. Тен Г.Н., Герасименко А. Ю., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Интерпретация ИК и КР спектров альбумина. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика*. 2019;19(1): 43–57. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-1-43-57>

Информация об авторах

Гончар Кирилл Александрович, к. ф.-м. н., с. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2301-2886>
k.a.gonchar@gmail.com

Саушкин Николай Юрьевич, к. х. н., н. с., химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4565-2075>
sushk_90@mail.ru

Самсонова Жанна Васильевна, к. х. н., с. н. с., химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0670-0951>
jvsamsonova@gmail.com

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 (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>
osminkina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2025; одобрена после рецензирования 30.04.2025; принята к публикации 12.05.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.31:546.57'23

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

Термодинамическое исследование системы BiSI–BiSeI методом электродвижущих сил

А. А. Гурбанов¹, Э. Дж. Ахмедов^{2✉}, Г. М. Шукурова³, И. Дж. Алвердиев¹, Я. И. Джафаров³

¹Гянджинский государственный университет,
пр. Г. Алиева, 187, Гянджа AZ-2000, Азербайджан

²Институт химии
Пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

³Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова 23, Баку AZ-1148, Азербайджан

Аннотация

Цель статьи: Халькогалогениды элементов подгруппы мышьяка и твердые растворы на их основе представляют большой интерес как функциональные материалы, демонстрирующие термоэлектрические, фотоэлектрические, пьезоэлектрические, оптические и др. свойства. В данной работе представлены результаты исследования термодинамических свойств соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ методом электродвижущих сил (ЭДС). **Экспериментальная часть:** Для проведения исследований были составлены концентрационные цепи типа:



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–370 К. В качестве электролита была использована ионная жидкость, а именно формиат морфолина. Для выбора составов правых электродов методом рентгенофазового анализа изучены твердофазные равновесия в системе BiSI–BiSeI–BiI₃. Показано, что непрерывные твердые растворы граничной системы BiSI–BiSeI образуют стабильные коноды с BiI₃. С использованием этих данных и литературных сведений по граничным системам построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий системы Bi–S–Se–I, на основании которой в качестве электрод-сплавов указанных концентрационных цепей выбраны твердые растворы $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ различных составов с 2–3 мол. % избытком BiI₃ и $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$. Из полученных пар значений E (мВ) и T (К) вычислены парциальные молярные функции висмута в сплавах.

Выводы: Построенная фазовая диаграмма позволила определить виртуальные реакции потенциалобразования, соответствующие указанным парциальным молярным функциям и рассчитать стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тио- и селенойодида висмута и твердых растворов $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$. При проведении расчетов использованы литературные данные по соответствующим стандартным интегральным термодинамическим функциям соединения BiI₃ и сплавов $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$, участвующих в реакциях потенциалобразования. Термодинамические функции соединений BiSI и BiSeI сопоставлены с имеющимися отрывочными литературными данными, а для твердых растворов определены впервые.

Ключевые слова: тиоидодид и селеноидодид висмута, диаграмма состояния, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические функции, ионная жидкость

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Азербайджанского Фонда Науки – грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

✉ Эльвин Дж. Ахмадов, e-mail: elvin.j.ahmadov@gmail.com

Гурбанов А. А., Ахмедов Э. Дж., Шукурова Г. М., Алвердиев И. Дж., Джафаров Я. И., 2026.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Гурбанов А. А., Ахмедов Э. Дж., Шукурова Г. М., Алвердиев И. Дж., Джафаров Я. И. Термодинамическое исследование системы BiSI–BiSeI методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 46–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

For citation: Qurbanov A. A., Ahmadov E. J., Shukurova G. M., Alverdiyev I. J., Jafarov Y. I. Thermodynamic study of the BiSI–BiSeI system by the electromotive force method. *Condensed Matter and Interphases*. 2026; 28(1): 46–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

1. Введение

Соединения типа $B^V X Hal$ ($B^V = As, Sb, Bi$; $X = S, Se, Te$; $Hal = Cl, Br, I$) и фазы на их основе в последнее время привлекают значительный исследовательский интерес благодаря своим термоэлектрическим, фотоэлектрическим, пьезоэлектрическими и оптическим свойствам и считаются перспективными для ряда практических приложений в современных высоких технологиях [1–7]. Кроме того, ряд соединений данного типа являются полупроводниками с эффектом Рашбы и считаются хорошими кандидатами для применения в спинтронных устройствах [8–11].

Поиск и разработка научно обоснованных методик синтеза новых сложных фаз и материалов базируется на фундаментальных данных по фазовым соотношениям и термодинамическим характеристикам соответствующих систем [12–15]. Одним из путей получения надежных комплексов данных по этим характеристикам является введение метода электродвижущих сил (ЭДС) в комплекс экспериментальных методов физико-химического анализа [15]. Использование этого равновесного метода химической термодинамики [16–18] позволяет получить термодинамические данные, которые помимо внутренней согласованности функций для отдельно взятой фазы, характеризуются также их взаимосогласованностью с фазовой диаграммой [15].

На практике термодинамических исследований применяются различные модификации концентрационных цепей с жидкими [19–23] и твердыми электролитами [24–28]. Следует отметить, что в большинстве случаев при изучении халькогенидных и халькогалогенидных систем этим методом целесообразно проведение экспериментов в субсолидусной области фазовой диаграммы, т. е. ниже температуры плавления соответствующего халькогена. Наиболее широко используемыми электролитами для указанных систем являются глицериновые растворы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые позволяют провести измерения ЭДС даже при комнатной температуре [16, 17, 29–31]. Авторы [32–35] показали эффективность использования ионных жидкостей в качестве альтернативных электролитов для низ-

котемпературных измерений ЭДС.

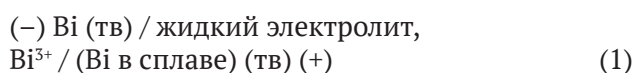
В рамках работ по получению новых комплексов согласованных термодинамических данных для халькоидов сурьмы и висмута были осуществлены систематические исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств ряда тройных систем типа B^V-X-I [36–40], а также ряда более сложных систем, включающих указанные элементы [41–45].

Целью настоящего исследования явилось изучение твердофазных равновесий в области составов BiSeI–BiSI–BiI₃ (A) четверной системы Bi–S–Se–I и определение термодинамических функций тройных соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов BiS_{1-x}Se_xI методом электродвижущих сил (ЭДС).

Разрезы BiSeI–BiSI и Bi₁₉S₂₇I₃–“Bi₁₉Se₂₇I₃” указанной системы изучены нами в работах [46, 47]. Показано, что первая характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов, а вторая – широкой (до 70 мол. %) области твердых растворов на основе Bi₁₉S₂₇I₃.

2. Экспериментальная часть

Для исследования термодинамических свойств фаз по разрезу BiSI–BiSeI составлены обратимые концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–370 К.

Как известно [15], при планировании термодинамических экспериментов методом ЭДС необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям в исследуемой системе в температурном диапазоне измерений ЭДС. Учитывая это, нами вначале проведены эксперименты по определению характера твердофазных равновесий в подсистеме BiSI–BiSeI–BiI₃ (A). Для этого были синтезированы соединения BiI₃, BiSeI и BiSI. При этом были использованы высокочистые элементарные компоненты (не менее 99.999 %), приобретенные у компании Alfa Aesar. Синтез проводился путем совместного плавления стехиометрических количеств составляющих элементов, взвешенных с точностью до 10⁻⁴ г на

аналитических весах. Синтез проводили в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 10^{-2}$) Па. Учитывая высокое давление паров элементарного йода, серы и селена при температурах синтеза [48], синтез проводили в двухзонной наклонной печи. Температура в верхней «холодной» зоне поддерживалась немного ниже точки кипения йода, тогда как температура в «горячей» зоне устанавливалась на 30–50 К выше точки плавления синтезируемого соединения. Известно [36, 41], что тройные соединения BiSeI и BiSI плавятся с разложением по перитектическим реакциям. Учитывая это, для обеспечения полной их гомогенизации полученные литые образцы были перетерты в порошок, запрессованы в таблетки и отожжены при 750 К в течение 300 часов. Фазовая чистота всех синтезированных исходных соединений была проверена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА), и результаты совпали с литературными данными [36, 41, 49].

Сплавлением соединений BiSeI, BiSI и BiI₃ при 850 К также в вакуумированных кварцевых сосудах были приготовлены сплавы системы (А) различных составов, каждый массой 1 г, которые были подвергнуты ступенчатой термической обработке: сначала при 650 К в течение 300 ч, а затем при 370 К в течение 100 ч.

Снятием порошковых дифрактограмм отожженных сплавов установлено, что все сплавы исследуемой системы состоят из двухфазных смесей BiS_{1-x}Se_xI и BiI₃. В качестве примера на рис. 1 представлена порошковая дифрактограмма образца с номинальным составом 40 мол. % BiSI + 40 мол. % BiSeI + 20 мол. % BiI₃ (образец 1). Таким образом, согласно данным РФА диаграмма твердофазных равновесий системы (А) при комнатной температуре имеет вид, как показано на рис. 2.

Для рационального выбора составов сплавов для использования в качестве правых электродов цепей типа (1) необходимо рассмотрение проходящих через разрез BiSI–BiSeI лучевых линий от висмутового угла (электрод сравнения) в концентрационном тетраэдре Bi–S–Se–I. Для этого нами с использованием рис. 2 и литературных данных по граничным системам BiSI–BiI₃ [36], BiSeI–BiI₃ [41] и бинарной системы S–Se [49] построен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий указанной четверной системы (рис. 3). Как видно, указанные лучевые разрезы (красные прямые), проходя через исследуемый разрез (точки 1, 2, 3, 4), достигают стабильную плоскость BiI₃–S–Se (окрашенный треугольник). При этом лучи, проходящие через крайние точки 1 и 4, отвечающие составам соединений BiSI

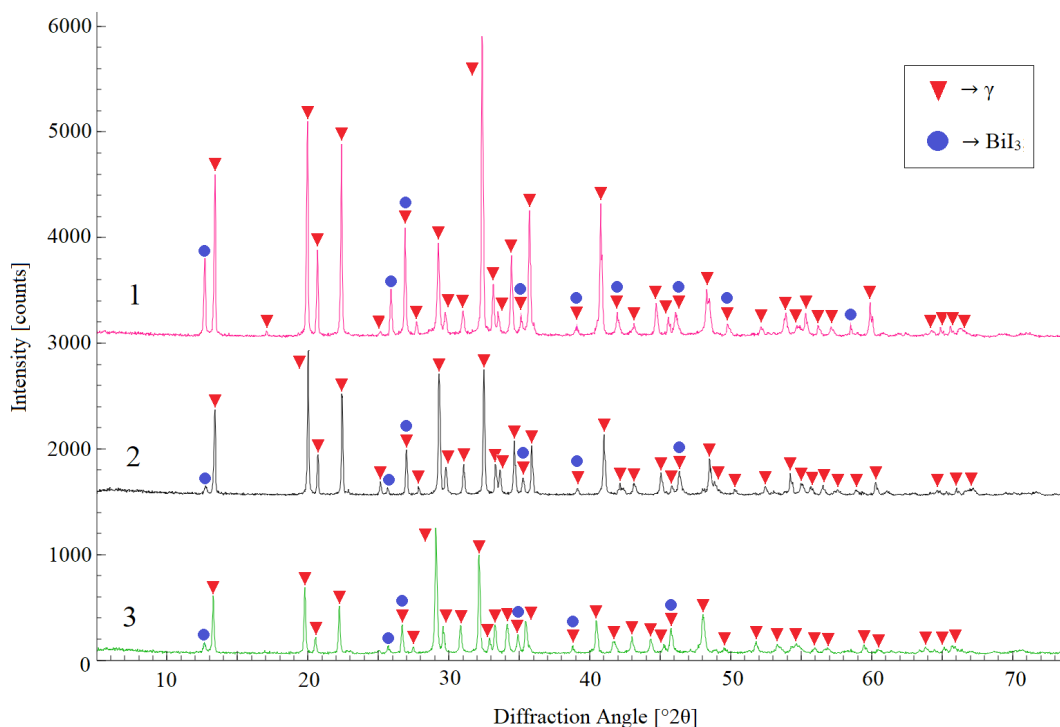


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов 1–3 на рис. 2

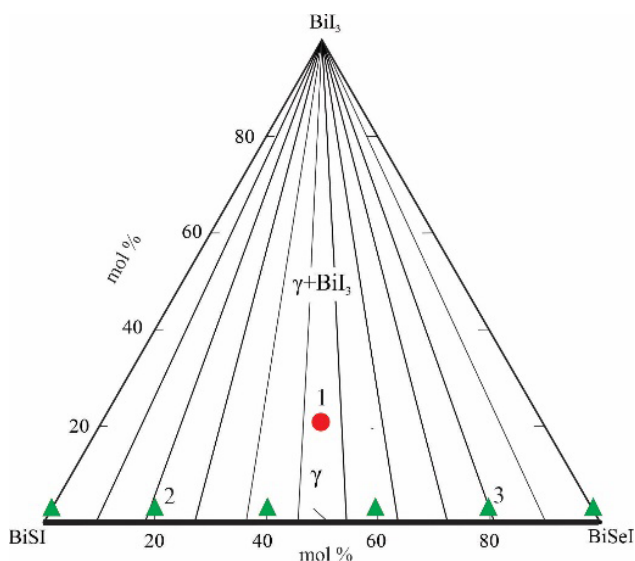


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы BiSeI–BiSI–BiI₃

и BiSeI, достигают боковые стороны BiI₃-S (точка 1') и BiI₃-Se (точка 2').

Лучевые линии, проходящие через промежуточные составы разреза BiSI–BiSeI (например, точки 2 и 3), достигают 2' и 3'. Согласно фазовой диаграмме системы S–Se [49], сплавы на концентрационной плоскости BiI₃-S–Se в зависимости от соотношения S:Se, состоят из смесей BiI₃ с одно- или двухфазными сплавами данной бинарной системы.

С учетом вышеизложенного в качестве электрод-сплавов в цепях типа (1) использованы образцы BiS_{1-x}Se_xI с небольшим (2–3 мол. %) избытком BiI₃ и S_{1-x}Se_x. Все эти образцы по составу находятся на вышерассмотренных лучевых линиях и состоят из гетерогенных смесей BiS_{1-x}Se_xI, триодида висмута и сплавов S_{1-x}Se_x. Для приведения электрод-сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, они после сплавления были подвергнуты отжигу в вышеуказанных условиях.

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов 2 и 3, отмеченных на рис. 2. Как видно, оба образца имеют высокую степень кристалличности, их дифракционные картины идентичны и состоят из линий отражения γ-твердых растворов составов 20 и 80 мол. % BiSeI [46]. Отсутствие дифракционных линий BiI₃ и сплавов S_{1-x}Se_x связано с их незначительным количеством.

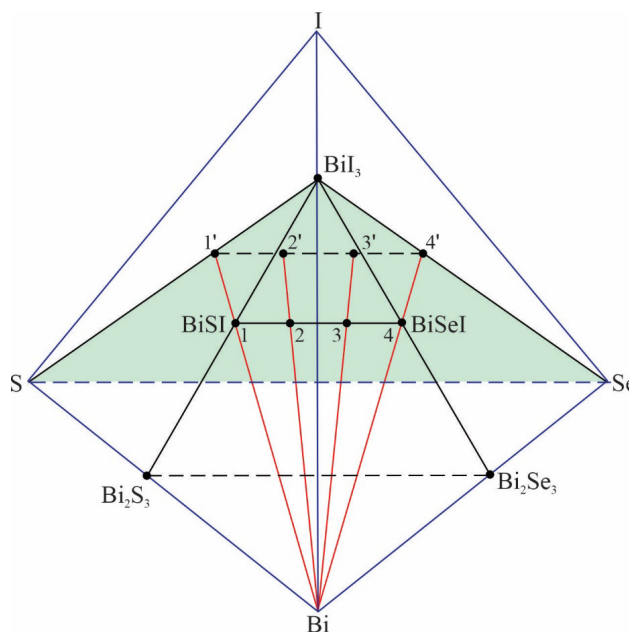


Рис. 3. Фрагмент диаграммы твердофазных равновесий концентрационного тетраэдра Bi–S–Se–I

Для приготовления правых электродов цепей типа (1), предварительно отожженные сплавы измельчали до порошкообразного состояния, прессовали их в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 3–4 мм, которые закрепляли на молибденовых токоотводах.

В качестве электролита использовали ионную жидкость на основе формиата морфолина с добавлением BiCl₃. Для её получения применяли морфолин, муравьиную кислоту и безводный BiCl₃ (Alfa Aesar, аналитической чистоты). Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, описанной в работе [50]: морфолин помещали в трёхгорлую круглодонную колбу, оснащённую обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Колбу устанавливали в водяную баню с ледяным охлаждением для поддержания температурного режима. Муравьиную кислоту добавляли к морфолину порционно в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Учитывая экзотермический характер реакции, температуру реакционной смеси поддерживали ниже 25 °С с использованием ледяной бани. После завершения добавления кислоты перемешивание продолжали еще в течение 4 ч. Избыточные количества непрореагировавшего амина или кислоты удаляли упариванием при пониженном давлении (1–5 мм рт. ст.). Полученную жидкость дополнительно сушили при 80 °С в вакууме до достижения постоянной массы.

Для измерения ЭДС была собрана электрохимическая ячейка конструкции [32]. Ячейку вакуумировали, затем заполняли аргоном до давления ~40 кПа и помещали в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления. Перед началом измерений ячейку термостатировали при температуре ~360 К в течение трёх суток для достижения равновесного состояния. Температуру измеряли с использованием хромель-алюмелевых термопар и ртутного термометра; точность измерения составляла ±0.5 °С.

Измерения ЭДС проводили с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley 2100 (6^{1/2} разрядов) с входным сопротивлением 10⁹ Ом в температурном интервале 300–370 К. Верхний предел температур был выбран с учётом того, что при более высоких температурах сплавы системы S–Se плавятся [49], что приводит к изменению фазового состава электрод-сплавов.

Первые равновесные значения ЭДС были получены после предварительного термостатирования ячейки в указанных условиях. Последующие измерения проводили через каждые ~4 ч после установления заданной температуры. Равновесными считали значения ЭДС, которые при повторных измерениях при данной температуре отличались друг от друга не более чем на 0.5 мВ, независимо от направления изменения температуры.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены данные измерений ЭДС цепей типа (1). Как видно, численные значения

ЭДС монотонно уменьшаются с повышением концентрации селена в твердых растворах BiS_{1-x}Se_xI, и для каждого образца ее температурная зависимость носит линейный характер. Учитывая это, для проведения термодинамических расчетов экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа:

$$E = a + bT \pm t \left[(S_E^2 / n) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

рекомендованного в современной термодинамической литературе [16, 17]. В уравнении (2) n – число пар значений E и T ; S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b соответственно; \bar{T} – средняя абсолютная температура, t – критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95 % и числе экспериментальных точек $n \geq 20$ критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Полученные уравнения типа (2) приведены в табл. 1

Из данных табл. 1 по термодинамическим соотношениям [16, 17]:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Bi}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa, \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (5)$$

(F = число Фарадея, 96485 Кл·мол⁻¹, z – заряд катиона, Bi³⁺) были определены относительные

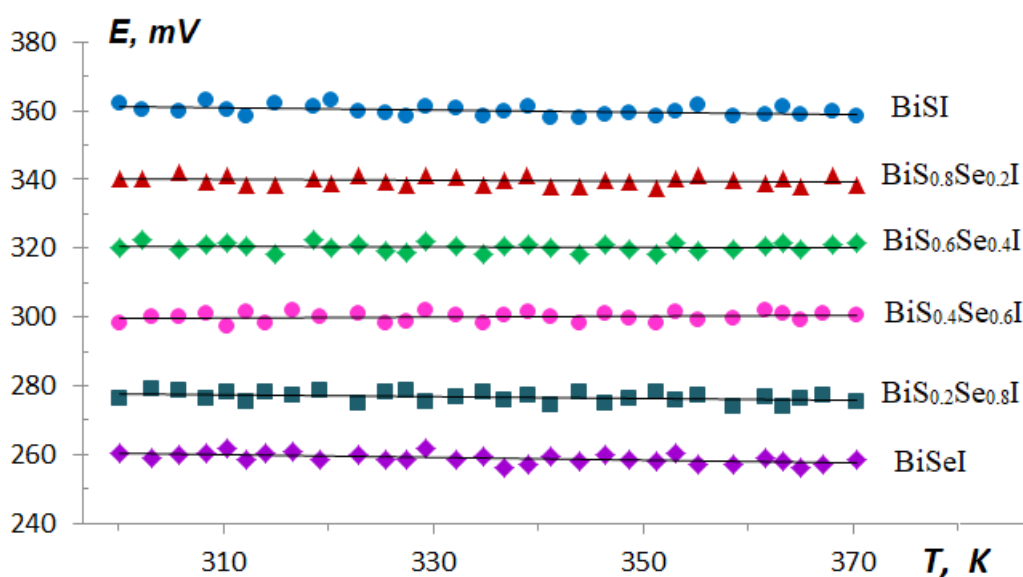


Рис. 4. Данные измерений ЭДС цепей типа (1) для сплавов BiS_{1-x}Se_xI

Таблица 1. Уравнения температурных зависимостей ЭДС для сплавов $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ различных составов в интервале температур 300–370 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2 \tilde{S}_F(T)$
BiSI	$370.35 - 0.0308T \pm 2 \left[\frac{1.80}{30} + 1.4 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}\text{I}$	$344.48 - 0.0145T \pm 2 \left[\frac{1.41}{30} + 1.1 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{I}$	$322.13 - 0.0055T \pm 2 \left[\frac{1.52}{30} + 1.2 \cdot 10^{-4} (T - 336.6)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{I}$	$296.54 + 0.0101T \pm 2 \left[\frac{1.84}{30} + 1.4 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$
$\text{BiS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{I}$	$279.70 - 0.0103T \pm 2 \left[\frac{1.69}{30} + 1.3 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$
BiSeI	$272.09 - 0.0394T \pm 2 \left[\frac{1.48}{30} + 1.1 \cdot 10^{-4} (T - 335.4)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2. Парциальные молярные функции висмута в сплавах $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ при 298 К

Фаза	$-\Delta\bar{G}_{\text{Bi}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Bi}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Bi}}, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{мол}^{-1}$
	$\text{кДж}\cdot\text{мол}^{-1}$		
BiSI	104.54±0.15	107.20±1.5	-8.93±3.41
$\text{BiS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}\text{I}$	98.46±0.13	99.71±1.01	-4.20±3.01
$\text{BiS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{I}$	92.77±0.13	93.24±1.05	-1.60±3.13
$\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}\text{I}$	86.71±0.15	85.84±1.16	2.94±3.44
$\text{BiS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}\text{I}$	80.07±0.14	80.96±1.11	-2.99±3.30
BiSeI	75.36±0.13	78.76. ±1.04	-11.39±3.09

парциальные молярные термодинамические функции висмута в исследуемых сплавах. Эти функции представлены в табл. 2, а их зависимость от концентрации графически отображена на рис. 5.

Анализ рис. 5 показывает, что все три функции демонстрируют непрерывную зависимость от состава, что подтверждает имеющиеся данные [46] об образовании непрерывного ряда твердых растворов в исследуемой системе.

В рамках данного исследования для определения уравнений виртуальных реакций потенциалобразования [15], необходимых для расчета интегральных термодинамических функций соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ различных составов, была исполь-

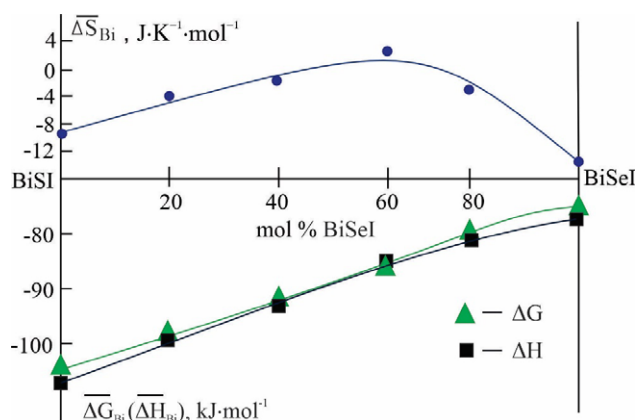
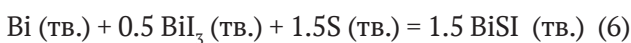


Рис. 5. Концентрационные зависимости парциальных молярных функций висмута в системе BiSI–BiSeI при 300 К

зована схематическая диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-S-Se-I (рис. 3). Для соединений BiSI и BiSeI эти уравнения имеют вид:



В соответствии с этими уравнениями стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования указанных тройных соединения вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^0(\text{BiSI}) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3) \quad (8)$$

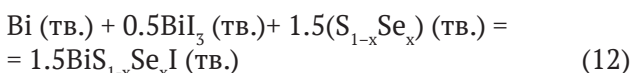
$$\Delta_f Z^0(\text{BiSeI}) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3), \quad (9)$$

где $Z \equiv G, H$, а стандартные энтропии по:

$$S^0(\text{BiSI}) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{S}) \quad (10)$$

$$S^0(\text{BiSeI}) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{Se}), \quad (11)$$

С другой стороны, как показано выше, лучевые линии, проходящие через различные составы γ -твердых растворов, достигают концентрационный треугольник BiI_3 -S-Se. Поэтому общая потенциалобразующая реакция для них имеет вид:



Из выражения (12) следует, что стандартные термодинамические функции образования твердых растворов могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_f Z^0(\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x) = \frac{2}{3} \Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} \Delta_f Z^0(\text{BiI}_3) + \Delta_f Z^0(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x), \quad (13)$$

а стандартные энтропии – по:

$$S^0(\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x) = \frac{2}{3} [\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + S^0(\text{Bi})] + \frac{1}{3} S^0(\text{BiI}_3) + S^0(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x). \quad (14)$$

Расчеты по уравнениям (8)–(11) и (13)–(14) были проведены с использованием, помимо данных табл. 2, также рекомендуемых в современной справочной литературе стандартных энтропий элементарных висмута, серы и селена ($S^0(\text{Bi}) = 56.90 \pm 0.42$, $S^0(\text{S}) = 31.92 \pm 0.21$, $S^0(\text{Se}) = 42.13 \pm 0.21$ Дж \times мол $^{-1}\cdot$ К $^{-1}$) [51], а также стандартных интегральных термодинамических функций трийодида висмута BiI_3 и бинарных сплавов $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). Для сплавов $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ значения $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f S^0$ заимствованы из [52], а стандартная энтропия рассчитана комбинированием данных [52] с вышеприведенными значениями стандартных энтропий элементарных серы и селена (табл. 3). Для BiI_3 использованы значения функций $\Delta_f H^0$ и S^0 , заимствованные из справочников [53, 54]. Значения стандартной свободной энергии Гиббса образования как BiI_3 , так и сплавов $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ вычислены по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

В табл. 4 представлены полученные значения стандартных интегральных термодинамических функций фаз системы BiSI–BiSeI и использованные при расчетах данные для BiI_3 . Как видно, наши данные по тройным соединениям очень близки к приведенным в [32]. Термодинамические данные для твердых растворов $\text{BiS}_{1-x}\text{Se}_x$ I определены впервые. Их анализ показывает закономерное уменьшение численных значений свободной энтропии Гиббса и энтальпии с увеличением концентрации селена. Поведение же функций $\Delta_f S^0$ и S^0 – иное: образование твердых растворов сопровождается ростом значений этих функций от стехиометрических составов тройных соединений и проходит через максимум примерно при составе $\text{BiS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ I, что, по-видимому, связано с вкладом конфигурационной энтропии твердых растворов.

Таблица 3. Стандартные интегральные термодинамические функции сплавов $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x$ [52]

Состав	$-\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f S^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$
	кДж \cdot мол $^{-1}$		Дж \cdot К $^{-1}\cdot$ мол $^{-1}$	
$\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$	0.54	-0.8	4.5	38.5 ± 0.3
$\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	0.84	-0.8	5.5	41.5 ± 0.3
$\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	0.88	-1.0	6.3	44.4 ± 0.3
$\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	0.69	-0.8	5.0	45.1 ± 0.3

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции соединений BiI₃, BiSI, BiSeI и твердых растворов BiS_{1-x}Se_xI

Phase	$\Delta_f G^0$ (298 K)	$\Delta_f H^0$ (298 K)	$\Delta_f S^0$ (298 K)	S^0 (298 K)
	кДж·мол ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·мол ⁻¹	
BiI ₃ [53, 54]	148.8±8.0	150.6±6.3	–	224.7±6.3
BiSI [32]	119.5±2.7	121.2±2.5	–	141.1±3.9
BiSI	119.3±2.8	121.7±2.9	–8.1±4.3	138.8±4.8
BiS _{0.8} Se _{0.2} I	115.3±2.8	115.9±2.8	–2.0±4.3	148.0±4.8
BiS _{0.6} Se _{0.4} I	112.3±2.8	111.6±2.9	2.3±4.2	152.7±4.7
BiS _{0.4} Se _{0.6} I	108.2±2.9	106.4±3.0	6.0±4.3	158.9±4.9
BiS _{0.2} Se _{0.8} I	103.7±2.9	103.5±3.0	0.7±4.4	154.6±4.9
BiSeI	99.8±2.8	102.7±2.8	–9.7±4.2	147.4±4.6
BiSeI [32]	100.0±2.8	102.4±2.5	–	148.6±3.6

4. Заключение

Таким образом, в рамках данного исследования были получены новые, взаимосогласованные комплексы термодинамических данных для фаз переменного состава системы BiSI–BiSeI. Представленные данные были получены с использованием классического варианта метода ЭДС с жидким электролитом (ионная жидкость). Для оптимальной организации и правильной интерпретации результатов измерений ЭДС методом рентгенофазового анализа были построены диаграмма твердофазных равновесий в области составов BiSI–BiSeI–BiI₃ и фрагмент объемной фазовой диаграммы системы Bi–S–Se–I. На основе измеренных значений ЭДС были рассчитаны относительные парциальные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в исследуемых сплавах. Виртуальные реакции потенциалообразования, ответственные за эти парциальные молярные величины составлены на основании данных указанной диаграммы. Используя уравнения этих реакций, рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений BiSI, BiSeI и твердых растворов BiS_{1-x}Se_xI с различными составами ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). Отметим, что данные для BiSI и BiSeI хорошо согласуются с литературными источниками, тогда как для твердых растворов получены впервые.

Заявленный вклад авторов

А. А. Гурбанов – поиск литературы, экспериментальные исследования, участие в написании оригинального текста. Э. Дж. Ахмедов – обработка экспериментальных данных, участие в написании статьи. Г. М. Шукурова – участие в исследовании

и в обсуждении результатов. И. Дж. Алвердиев – научное руководство, участие в обсуждении результатов и редактировании текста. Я. И. Джафаров – разработка методологии термодинамических экспериментов и участие в редактировании текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Mistewicz K., Das T. K., Nowacki B., ... Masiuchok O. Bismuth sulfoiodide (BiSI) nanorods: synthesis, characterization, and photodetector application. *Scientific Reports*. 2023;13: 8800. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35899-7>
- Peng B., Xu K., Zhang H., ... Soukoulis C. M. 1D SbSeI, SbSI, and SbSBr with high stability and novel properties for microelectronic, optoelectronic, and thermoelectric applications. *Advanced Theory and Simulation*. 2018;1(1): 1700005. <https://doi.org/10.1002/adts.201700005>
- Ganose A. M., Butler K. T., Walsh A., Scanlon D. O. Relativistic electronic structure and band alignment of BiSI and BiSeI: candidate photovoltaic materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4: 2060–2068. <https://doi.org/10.1039/C5TA09612J>
- Koc H., Palaz S., Mamedov A. M., Ozbay E. Optical, electronic, and elastic properties of some A⁵B⁶C⁷ ferroelectrics (A=Sb, Bi; B=S, Se; C=I, Br, Cl): first principle calculation. *Ferroelectrics*. 2017;511: 22–34. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1332967>
- Xiong G. H., Liu T., Huang H. H., Wang J. Thermoelectric properties of Janus BiXI (X=S and Se) monolayers: a first-principles study. *Journal of Applied Physics*. 2024;136(18): 185102. <https://doi.org/10.1063/5.0221109>
- Khan W., Hussain S., Minar J., Azam S. Electronic and thermoelectric properties of ternary chalcogenide

- semiconductors: first principles study. *Journal of Electronic Materials*. 2018;47: 1131–1139. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5884-z>
7. Govindaraj P., Venugopal K. Intrinsic ultra-low lattice thermal conductivity in orthorhombic BiSI: an excellent thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;929: 167347. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167347>
8. Guo S. D., Guo X. S., Liu Z. Y., Quan Y. N. Large piezoelectric coefficients combined with high electron mobilities in Janus monolayer XTeI (X=Sb and Bi): a first-principle study. *Journal of Applied Physics*. 2020;127(6): 064302. <https://doi.org/10.1063/1.5134960>
9. Zhuang H. L., Cooper V. R., Xu H., Ganesh P., Hennig R. G., Kent P. R. C. Rashba effect in single-layer antimony telluroiodide SbTeI. *Physical Review B*. 2015;92: 115302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115302>
10. Landolt G., Eremeev S. V., Koroteev Y. M., ... Dil J. H. Disentanglement of surface and bulk rashbaspin splittings in noncentrosymmetric BiTeI. *Physical Review Letters*. 2012;109: 116403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116403>
11. Li T., Xu Y., Li M., ... Ju W. A study of the Rashba effect in two-dimensional ternary compounds ABC monolayers (A = Sb, Bi; B = Se, Te; C = Br, I). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25: 3182–3189. <https://doi.org/10.1039/D2CP05002A>
12. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
13. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1236>
14. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides. *Chemical Problems*. 2024;3: 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>
15. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving emf measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
16. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А. *Электрoхимические методы исследования в термодинамике металлeческих систем*. М.: Академкнига; 2003. 334 с.
17. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрoхимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: 2011. 306 с.
18. Ipser H., Mikula A., Katayama I. Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2010;34(3): 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.001>
19. Воронин М. В., Осадчий Е. Г. Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами. *Электрохимия*. 2011;47(4): 446–452. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15639299>
20. Леванов А. В., Исaiкина О. Я., Лунин В. В. Определение потенциала хлорсеребряного электрода при различных температурах. *Журнал физической химии*. 2019;93(4): 607–610. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040186>
21. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical cells with the liquid electrolyte in the study of semiconductor, metallic and oxide systems. *Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications*. InTech. 2012. pp. 71–102. <https://doi.org/10.5772/39007>
22. Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Akhmedov E. J., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Thermodynamic properties of iron-gallium sulfides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024;68(14): 3522–3529. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703126>
23. Mammadov F. M., Babanly D. M., ... Babanly M. B. Solid-phase relations in the FeSe–Ga₂Se₃–Se system and thermodynamic investigation of the FeGa₂Se₄ compound and (FeSe)_{1-x}(Ga₂Se₃)_x solid solutions. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. 2025;19: 100207. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2025.100207>
24. Kristavchuk A. V., Zabolotskaya A. V., Voronin M. V., Chareev D. A., Osadchii E. G. Temperature dependence of tellurium fugacity for the kotulskite (PdTe)–merenskyite (PdTe₂) equilibrium determined by the method of a solid-state galvanic cell. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2021;48: 16. <https://doi.org/10.1007/s00269-021-01141-x>
25. Осадчий Е. Г., Воронин М. В. Определение термодинамических свойств RuTe₂ методом ЭДС в твердотельной электрохимической ячейке. *Неорганические материалы*. 2024;60(3): 295–301. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24030046>
26. Moroz M. V., Tesfaye F., Demchenko P., Prokhorenko M., Prokhorenko, S., Reshetnyak O. Non-activation synthesis and thermodynamic properties of ternary compounds of the Ag–Te–Br system. *Thermochemica Acta*. 2021;698: 178862. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178862>
27. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Gladyshevskii R. Synthesis, thermodynamic properties, and structural characteristics of multicomponent compounds in the Ag–Ni–Sn–S system. *JOM*. 2023;75: 2016–2025. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05784-9>
28. Алвердиев И. Дж., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Юсиров Ю. А., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра–олова методом ЭДС с твердым электролитом Ag₄RbI₅. *Электрохимия*. 2019;55: 629–636. <https://doi.org/10.1134/S0424857019050025>
29. Имамалиева С. З., Мехдиева И. Ф., Гасимов В. А., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Твердофазные равновесия и термодинамические свойства фаз в системе Tm–Te. *Журнал физической химии*. 2021;95(4): 736–742. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050149>

30. Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Зломанов В. П., Бабанлы М. Б., Тагиев Д. Б. Термодинамические свойства теллуридов тербия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 453–459. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>
31. Mammadov F. M., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Zeynalova G. S., Ahmadov E. I., Babanly M. B. Solid-phase equilibria in the FeS–In₂S₃–S system, thermodynamic properties of the FeIn₂S₄ compound and (FeS)_{1-x}(In₂S₃)_x solid solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2026;213: 107585. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2025.107585>
32. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Taghiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by emf method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
33. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by emf method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133: 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
34. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., M. B. Babanly. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi–Se system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147: 6403–6414. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
35. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the Bi–Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth Tellurides. *JOM*. 2021;73(5): 1511–1521. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>
36. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Jafarli F. Y., Amirasanov I. R., Shevelkov A. V. Babanly M. B. The phase equilibria in the Bi–S–I ternary system and thermodynamic properties of the BiSI and Bi₁₉S₂₇I₃ ternary compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;610: 522–528. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015>
37. Babanly M. B., Tedenac J.-C., Aliev Z. S., Balitsky D. V. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system Bi–Te–I. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;481(1–2): 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.139>
38. Aliyev Z. S., Musaeva S. S., Babanly D. M., Shevelkov A. V., Babanly M. B. Phase diagram of the Sb–Se–I system and thermodynamic properties of SbSeI. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;505(2): 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.103>
39. Aliyev Z. S., Babanly M. B., Shevelkov A. V., Babanly D. M., Tedenac J.-C. Phase diagram of the Sb–Te–I system and thermodynamic properties of SbTeI. *International Journal of Materials Research*. 2012;103(3): 290–295. <https://doi.org/10.3139/146.110646>
40. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Babanly M. B. The phase relations in the Sb–S–I system and thermodynamic properties of SbSI. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(12): 887–896. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4>
41. Aliev Z. S., Ahmadov E. C., Babanly D. M., Amirasanov I. R., Babanly M. B. The Bi₂Se₃–Bi₂Te₃–BiI₃ system: synthesis and characterization of the BiTe_{1-x}Se_xI solid solutions. *Calphad*. 2019;66: 101650. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101650>
42. Ахмедов Э. Дж., Алиев З. С., Бабанлы Д. М., Имамалиева С. З., Гасымов В. А., Бабанлы М. Б. Квазитройная система Bi₂S₃–Bi₂Te₃–BiI₃. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(4): 498–509. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21040024>
43. Ahmadov E. J., Orujlu E. N., Babanly D. M., ... Babanly M. B. Phase equilibria of the Sb₂Te₃+2BiI₃↔Bi₂Te₃+2SbI₃ reciprocal system: synthesis and characterization of the cation-substituted Bi_{1-x}Sb_xTeI solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;929: 167388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167388>
44. Ahmadov E. J. Physico-chemical interaction in the BiSI–BiTeI system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2020;1: 36–40. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-1-36-40>
45. Ahmadov E. J., Babanly D. M., Aliyev Z. S., Zlomanov V. P. Phase equilibria in the system SbTeI–BiTeI. *New Materials, Compounds and Applications*. 2019;3(2): 87–93. Режим доступа: <https://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V3N2/Ahmadov%20et%20al.pdf>
46. Qurbanov A., Ahmadov E., Alverdiyev I., Jafarov Y. Physico-chemical interaction in the BiSI–BiSeI system. *Baku State University Journal of Chemistry and Material Sciences*. 2024;1(4): 6–12. <https://doi.org/10.30546/209501.201.2024.1.04.061>
47. Qurbanov A. A., Ahmadov E. J., Aghazade A. I., Aghayeva A. R., Gasymov V. A., Alverdiyev I. J. Phase equilibria in the Bi₁₉S₂₇I₃–“Bi₁₉Se₂₇I₃” system and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2026;2: 145–152. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2026-2-145-152>
48. Emsley J. *The elements*. Oxford: Clarendon, Oxford University Publ.; 1998. 292 p.
49. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Ohio: ASM International, Materials Park Publ.; 1990. 3589 p.
50. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J., Caillon-Caravanier M., Galiano H., Lemordant D. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010;114(5): 1757–1766. <https://doi.org/10.1021/jp906917v>
51. База данных термических констант веществ. Цифровая версия. Иориш В. С., Юнгман В. С. (ред.). 2006. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
52. Guan P. W., Shang S. L., Lindwall G., Anderson T., Liu Z. K. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the S–Se system and implications for chalcogenide alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;694: 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.037>
53. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. *Materials thermochemistry*. Oxford: New York: Pergamon Publ.; 1993. 363 p.
54. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Third edition. New York: Wiley Publ.; 2008. 1936 p.

Информация об авторах

Аббас Афтандил Гурбанов, аспирант, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0009-3295-6684>

qurbanov777abbas@gmail.com

Эльвин Джаванишир Ахмедов, к. х. н., вед. н. с., Институт химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7616-9553>

elvin.j.ahmadov@gmail.com

Гунтекин Миралам Шукурова, к. х. н., Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0005-5916-7467>

gunteksh@hotmail.com

Исфандияр Джавид Алвердиев, д. х. н., доцент, декан факультета химии и биологии, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-0446-8850>

ialverdiyev73@gmail.com

Ясин Иса Джафаров, д. х. н., профессор, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>

yasin_cafarov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2025; одобрена после рецензирования 13.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

Кинетика катодного осаждения меди из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов

Е. А. Ильина, О. А. Козадеров[✉], Н. В. Соцкая, А. Д. Головинский, Е. Д. Колбешкина, В. А. Поликарчук

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 органических дисульфидов (динатриевых солей 3,3'-дитиодипропан-дисульфокислоты, 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты и 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты). Исследуемые добавки содержат дисульфидную группу (-S-S-), характерную для ускорителей процесса катодного осаждения меди при реализации технологии электрохимического беспустотного заполнения сквозных отверстий (through silicon vias) кремниевых пластин, используемой в микроэлектронике при производстве микросхем.

Экспериментальная часть: Электроосаждение медных покрытий проводили из водных сульфатных растворов в гальваностатическом режиме. С применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что в присутствии всех исследованных органических дисульфидов в кислом сульфатном электролите меднения формируются кристаллиты меди с более четкими гранями, чем в растворах без добавок. Наличие в структуре молекулы ускорителя ароматических групп увеличивает размер кристаллитов гальванического осадка меди, а дополнительное введение концевых аминогрупп в структуру дисульфида, напротив, приводит к снижению размера кристаллитов. Последнее можно объяснить бифункциональным характером 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты, способной проявлять как ускоряющий, так и выравнивающий эффект из-за наличия в структуре соответственно дисульфидной группы и аминогруппы. Кинетику катодного осаждения медных покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо-, хронопотенцио- и хроноамперометрии. В присутствии изученных добавок снижается перенапряжение электроосаждения меди, при этом кинетика процесса не меняется: стадия переноса заряда протекает необратимо, активация центров зародышеобразования является непрерывной, рост новой фазы контролируется диффузией ионов меди из раствора к поверхности катода.

Вывод: Функционализация алифатического дисульфида введением ароматических и аминогрупп не приводит к существенным изменениям параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при катодном осаждении меди из кислого сульфатного раствора. При этом скорость электрокристаллизации увеличивается при переходе от алифатического дисульфида (динатриевой соли 3,3'-дитиодипропан-дисульфокислоты) к динатриевой соли 3,3'-дитиоди(4-аминобензол)сульфокислоты, содержащей в своей структуре одновременно ароматические группы и аминогруппы.

Ключевые слова: медь, катодное осаждение, органические дисульфиды, кинетика, вольтамперометрия, хронопотенциометрия, фазообразование

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.

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

© Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Головинский А. Д., Колбешкина Е. Д., Поликарчук В. А., 2026



Для цитирования: Ильина Е. А., Козадеров О. А., Соцкая Н. В., Головинский А. Д., Колбешкина Е. Д., Поликарчук В. А. Кинетика катодного осаждения меди из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 57–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

For citation: Ilina E. A., Kozaderov O. A., Sotskaya N. V., Golovinsky A. D., Kolbeshkina E. D., Polikarchuk V. A. Kinetics of cathodic deposition of copper from an acid sulfate solution in the presence of organic disulfides. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 57–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

1. Введение

Процесс катодного осаждения меди составляет основу TSV-технологии (through silicon vias), используемой в микроэлектронике для формирования электрических контактов (интерпозеров) между различными уровнями полупроводниковых приборов [1–3]. Технология основана на создании сквозных межсоединений в отверстиях кремниевой пластины путем их заполнения металлом, которое должно быть суперконформным. Это означает, что при создании интерпозеров необходимо исключить образование пустот в формирующихся гальванических осадках [4, 5]. Данный процесс не может быть реализован в простых электролитах осаждения меди, содержащих только два основных компонента – сульфат меди и серную кислоту. Дело в том, что такие электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, что негативно влияет на качество осаждения в микро-размерных отверстиях с высоким аспектным соотношением «глубина/высота». В связи с этим в состав электролита меднения вводят специальные функциональные добавки, среди которых особую роль играют ускорители [6–10].

Молекулы ускорителей адсорбируются преимущественно в глубине микроотверстий, что обеспечивает суперконформный режим заполнения «снизу вверх». Этому способствует относительно небольшой размер и достаточно высокая диффузионная подвижность молекул ускорителя. Кроме того, немаловажную роль играет состав и их структура; наиболее распространенными являются органические дисульфиды, содержащие дисульфидную (-S-S-) связь, например, бис-(3-сульфопропил)-дисульфид (СПС) [11, 12]. Согласно современным представлениям, на первом этапе механизма ускоряющего действия СПС происходит распад ее молекулы с образованием мономера – 3-меркаптопропансульфоновой кислоты (МПС). Данный этап реализуется либо в объеме раствора [13, 14], либо на поверхности катода [15]. Далее МПС формирует тиолатный комплекс с ионом Cu^+ , образующимся на первой стадии катодного восстановления ионов Cu^{2+} [16]. Последующее восстановление тиолатного комплекса Cu^+ -МПС до меди проте-

кает быстрее по сравнению с процессом сугубо электрохимического превращения Cu^{2+} в отсутствие органического дисульфида в электролите. При этом скорость электроосаждения меди коррелирует с концентрацией тиолатного комплекса [17]. Ускоряющий эффект проявляется в присутствии хлорид-ионов [18, 19], которые способствуют хемосорбции ионов Cu^+ , увеличению их концентрации на поверхности катода, тем самым снижая емкость двойного электрического слоя и уменьшая поляризацию, что в конечном итоге создает благоприятные условия для зародышеобразования и роста новой фазы меди в целом. Кроме того, введение ускорителя может способствовать изменению соотношения вкладов этих стадий в кинетику процесса осаждения, что, в свою очередь, приводит к морфологическим изменениям покрытий за счет формирования кристаллитов иного размера [19].

Наряду с ускорителями, важным компонентом TSV-электролита являются выравниватели, в качестве которых наиболее часто используются азотсодержащие ароматические соединения, в том числе гетероциклические [20, 21]. Входящие в их состав функциональные N-содержащие группы, в том числе аминогруппы, способствуют адсорбции молекул выравнивателя на поверхности меди [22]. Как следствие, адсорбция выравнивателя наиболее выражена, прежде всего, в областях с высокой плотностью катодного тока, что препятствует нежелательному осаждению меди в верхней части TSV-отверстия, но почти не влияет на электроосаждение в областях с низкой плотностью тока (в глубине TSV-отверстия).

Одновременное действие ускорителя и выравнивателя обеспечивает суперконформное заполнение TSV-структур медью. При этом как подбор наиболее подходящего режима осаждения в присутствии обеих добавок, так и выбор их оптимальных концентраций является сложной задачей [23, 24]. Поэтому актуальной проблемой TSV-технологии является поиск единой бифункциональной добавки, которая совмещала бы свойства ускорителя и выравнивателя. Очевидно, что использование такой универсальной добавки позволит упростить процесс оптимизации режима меднения и снизить стоимость элект-

тролита осаждения. Кроме того, будет способствовать повышению его экологичности за счет уменьшения общего числа органических компонентов. Одним из подходов к решению задачи по поиску такой универсальной добавки является оценка возможности и условий использования уже известных коммерческих органических добавок в качестве единственного дополнительного компонента электролита меднения, обеспечивающего суперконформное заполнение [25–27]. Кроме того, перспективной представляется модификация молекулы ускорителя путем введения в нее функциональных групп, характерных для молекул выравнивателя. Обнаружено [28], что введение азота в молекулу МПС способствует проявлению такими соединениями, как 3-S-тиурионийпропансульфонат и 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропилсульфонат, наряду с ускоряющим, еще и выравнивающим действием. В работе [29] показана возможность реализации суперконформного осаждения с применением единственной добавки 3-(1-пиридинию)-1-пропансульфонат, двойственное действие которой (выравнивающее в верхней части и ускоряющее в нижней части TSV-отверстия) объясняется в рамках модельных представлений о двойственной природе молекулы из-за наличия азотсодержащего гетероцикла и сульфоновой группы.

При функционализации ускоряющей добавки должны быть соблюдены общие требования к молекуле ускорителя: наличие концевой сульфонатной группы $-SO_3^-$ является обязательным, так как способствует ускорению осаждения меди, в то время как добавки, содержащие концевые группы $-COOH$, $-OH$ и $-CH_3$, не влияют на скорость процесса [21]. Кроме того, введение дополнительных групп в молекулу ускорителя не должно приводить к изменению кинетики и параметров электрокристаллизации [19]. Таким образом, наряду с оценкой общего влияния функционализированных молекул ускорителей на скорость и поляризацию процесса электрохимического меднения является целесообразным исследование кинетики зародышеобразования и роста новой фазы в их присутствии. Действительно, по результатам потенциостатического исследования данного процесса можно оценить влияние различных добавок на основные параметры фазообразования: плотности центров нуклеации, константы скорости и механизма их активации [30, 31]. При этом необходимо учитывать, что процесс катодного осаждения меди может быть осложнен адсорбцией компо-

нентов раствора на поверхности электрода, а также протеканием побочной реакции выделения водорода [32], поскольку pH раствора осаждения меди достаточно низкий. Полученные данные о кинетике формирования медного покрытия, а также о закономерностях и параметрах электрокристаллизации позволят сделать обоснованный вывод и могут быть положены в основу дальнейших исследований возможности использования универсальных добавок, совмещающих свойства ускорителя и выравнивателя, для целенаправленного регулирования процесса заполнения TSV-структур путем варьирования структуры молекул ускорителей.

В данной работе изучается влияние функционализации молекулы бис-(3-сульфопропил)-дисульфида, используемого в качестве ускорителя в TSV-технологии, путем введения в структуру его молекулы электронодонорных ароматических групп и аминогрупп, на кинетику процесса электрохимического осаждения меди на этапе электрокристаллизации.

Цель работы – установление кинетических закономерностей и оценка основных параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы при электроокристаллизации меди в ходе катодного осаждения из кислого сульфатного раствора в присутствии органических дисульфидов различной структуры и состава.

Задачи работы:

Выявить роль структуры органических дисульфидов в нестационарном электрохимическом осаждении меди из сульфатного раствора.

Определить влияние структуры органических дисульфидов на морфологию электроосажденных медных покрытий.

Установить параметры гетерогенной нуклеации при электроосаждении меди в присутствии исследуемых органических дисульфидов и оценить влияние введения ароматических групп, а также концевых аминогрупп в их структуру на кинетику электрокристаллизации меди.

2. Экспериментальная часть

Электроосаждение медных покрытий проводили из водных растворов следующего состава: (1) – 156 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 10 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 1.3); (2) – 12.5 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0.8 г/л H_2SO_4 + 50 мг/л Cl^- (pH 2.1) при комнатной температуре ($\sim 20^\circ C$) 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. Толщина покрытий, определенная гравиметрическим методом, в среднем составляет 5.571 ± 0.003 мкм.

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 секунд, 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 стандартного водородного электрода. Плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической) площади электрода, которая составляет 0.045 см². Хронопотенциограммы осаждения меди регистрировали при плотности тока $i = -1.5$ А/дм² в течение 1000 с. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000$ мВ с заданной скоростью сканирования $v = dE/dt$. Кинетику электрокристаллизации изучали методом хроноамперометрии, регистрируя токовые I, t -транзиенты при разных потенциалах осаждения E_{dep} в области вольтамперометрического максимума (-200 мВ, -300 мВ). Выход по току определяли гравиметрическим методом. Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии на установке JSM-6380LV JEOL.

В качестве добавок использовали следующие органические дисульфиды в изомольной концентрации 0.14 ммоль/л: динатриевую соль 3,3'-дитиодипропандисульфо-кислоты (СПС), динатриевую соль 4,4'-дитиодибензолдисульфо-кислоты (ДТБС), динатриевую соль 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)-кислоты (АФДС) (рис. 1). Молекула ДТБС содержит аро-

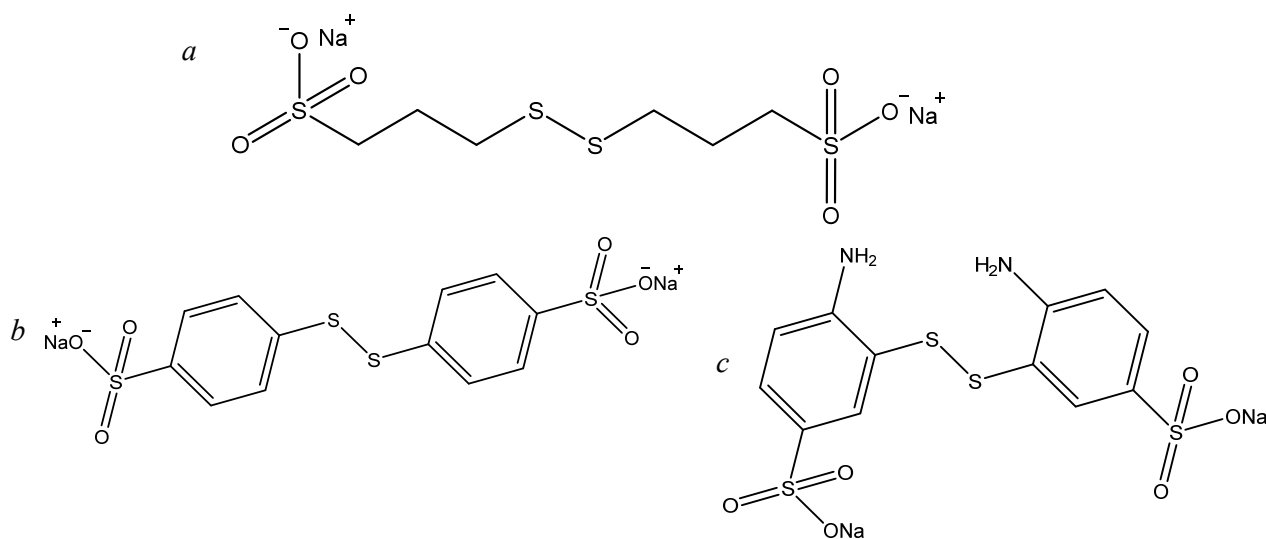


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных органических дисульфидов: (а) – СПС, (б) – ДТБС, (с) – АФДС

матические группы, а в молекуле АФДС дополнительно введены аминогруппы.

3. Результаты и обсуждение

На катодных хронопотенциограммах (рис. 2), полученных в исследуемых электролитах, регистрируется смещение электродного потенциала в отрицательную сторону относительно бестокового значения (325 ± 4 мВ по шкале стандартного водородного электрода). При этом видно, что при гальваностатическом осаждении меди введение всех исследованных органических дисульфидов – как алифатического СПС, так и ароматических ДТБС и АФДС – такое смещение потенциала выражено в меньшей степени по сравнению с раствором, не содержащим добавок. Это свидетельствует об уменьшении электродной поляризации процесса осаждения, т. е. об ускорении катодного выделения меди из сульфатного электролита в присутствии СПС, ДТБС или АФДС. При введении в структуру молекулы дисульфи-

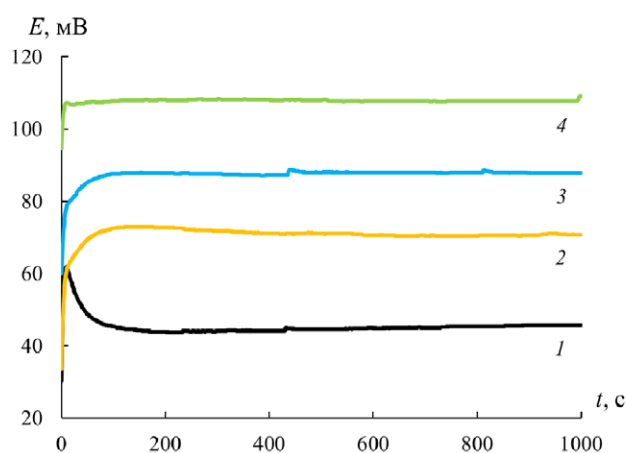


Рис. 2. Хронопотенциограммы осаждения меди из раствора (1) при $i = -1.5$ А/дм² в отсутствие добавок (1) и при введении СПС (2), ДТБС (3) и АФДС (4)

да ароматических групп потенциал осаждения сдвигается примерно на 15 мВ в положительную сторону относительно раствора, содержащего алифатическую цепь (СПС). Наличие концевых аминогрупп в структуре дисульфида (АФДС), в свою очередь, приводит к еще большему облагораживанию потенциала осаждения (~35 мВ). Действительно, наибольшее смещение потенциала в положительную сторону относительно раствора без добавок наблюдается при добавлении АФДС, наименьшее – при добавлении СПС.

СЭМ-изображения поверхности медных покрытий, полученных из растворов различного состава, представлены на рис. 3. Поверхность покрытия, полученного из электролита без добавок, характеризуется крупнозернистой структурой с частичным размытием межзеренных границ. Влияние органических дисульфидов проявляется в формировании кристаллитов с более четкими гранями. Введение добавки ДТБС не оказывает существенного влияния на размеры кристаллитов, использование добавки СПС приводит к уменьшению, а АФДС – к существенному уменьшению размеров кристаллитов. Таким образом, введение в структуру молекулы ускорителя ароматических групп (ДТБС) увеличивает размер кристаллитов по сравнению с раствором, содержащим алифатическую цепь (СПС). Напротив, дополнительная функционализация ароматического дисульфида путем введения в его структуру концевых аминогрупп (АФДС) приводит к значительному измельчению кристаллитов. Это может быть обусловлено тем, что присутствие азота в молекуле АФДС способствует проявлению наряду с ускоряющим, также и выравнивающим действия добавки, что согласуется с данными работ [28, 29].

Сравнительный анализ катодных поляризационных кривых (рис. 4) показывает, что форма вольтамперограмм не меняется при введении изученных добавок в сульфатный раствор

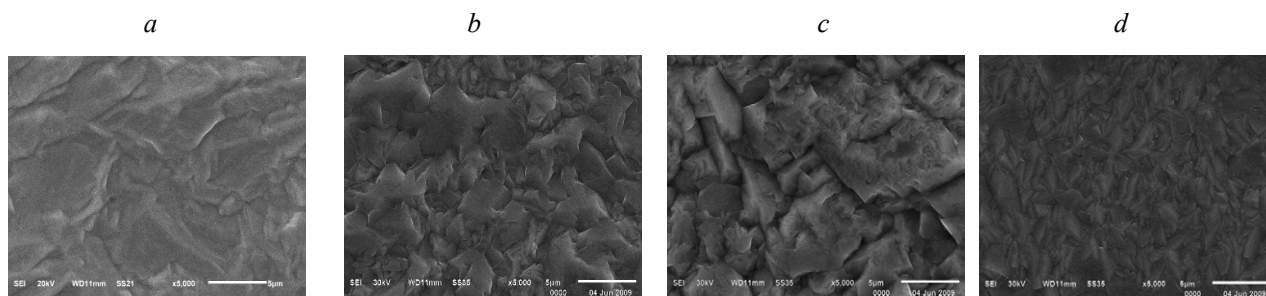


Рис. 3. СЭМ-изображения, полученные при увеличении $\times 5000$ поверхности медных покрытий, гальваностатически осажденных (плотность тока $i = -1.5$ А/дм², время осаждения 1000 с) из раствора (1) без добавок (a) и в присутствии органических добавок СПС (b), ДТБС (c) и АФДС (d)

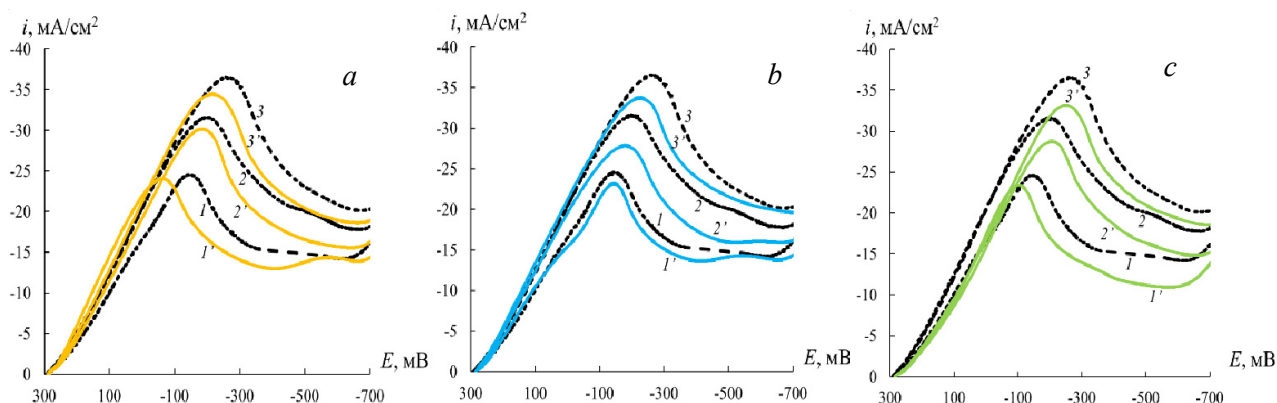


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы, полученные в растворе (2) при $\nu = 100$ (1,1'), 200 (2,2'), 300 (3,3') мВ/с в отсутствие добавок (1,2,3) и при введении органических добавок (1',2',3'): СПС (а), ДТБС (б) и АФДС (с)

меднения. При этом плотность тока вольтамперометрического максимума i_{\max} снижается при введении изучаемых дисульфидов по сравнению с раствором без добавок. Потенциал пика E_{\max} незначительно сдвигается в положительную область, за исключением раствора, содержащего добавку АФДС. Наибольший сдвиг в положительную область наблюдается при использовании добавки СПС, построенной на основе алифатической структуры. Кроме того, в отличие от ДТБС и АФДС, в случае СПС наблюдается ускорение процесса при $E > E_{\max}$ (рис. 4). Совокупность этих данных подтверждает сугубо ускоряющее действие СПС. Наличие в структуре молекулы ароматических групп (ДТБС) приводит к незначительному снижению плотности тока вольтамперометрического максимума i_{\max} и сдвигу потенциала максимума E_{\max} в отрицательную область по сравнению с раствором, содержащим алифатическую цепь (СПС). Дополнительное введение концевых аминогрупп в структуру дисульфида (АФДС) приводит к уже более заметному сдвигу потенциал максимума E_{\max} в отрицательную область.

Таким образом, по наблюдаемым изменениям вольтамперометрического отклика затруднительно однозначно судить об ускоряющем или ингибирующем действии исследуемых добавок на процесс осаждения меди. Это можно объяснить тем, что соотношение вкладов ускоряющего и выравнивающего действия функционализированных добавок ДТБС и АФДС сложным образом меняется в ходе снятия поляризационной кривой в потенциодинамических условиях, а при $E < E_{\max}$ наибольшее влияние на кинетику процесса оказывает стадия нестационарного массопереноса, которая, видимо, слабо чувствительна к наличию органических добавок в растворе. Наличие диф-

фузионных ограничений процесса подтверждает линейный характер зависимости плотности тока в максимуме вольтамперограммы i_{\max} от корня из скорости сканирования потенциала $\nu^{1/2}$ (рис. 5а). Кривые $i_{\max} - \nu^{1/2}$ для всех добавок близки и не экстраполируются в начало координат, вероятно, из-за протекания параллельного побочного процесса (например, выделения водорода). Действительно, выход по току по данным гравиметрических измерений составляет $85 \pm 4\%$. При этом существенный сдвиг потенциала максимума в отрицательную сторону с ростом скорости сканирования свидетельствует о необратимости стадии переноса заряда (рис. 5б).

Роль органических дисульфидов в кинетике электрокристаллизации устанавливали, определяя параметры нуклеации и роста новой фазы при осаждении меди. Кинетика процесса обычно определяется в предположении мгновенной или непрерывной активации центров нуклеации [33] в рамках модели 3D-зародышеобразования, предложенной Шарифкером и Хиллсом [34]. 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 растворе веществ, способных к адсорбции. В связи с этим для дальнейшего анализа мы использовали расширенную модель зародышеобразования и роста новой фазы [32], которая учитывает, что диффузионно-контролируемое электрооса-

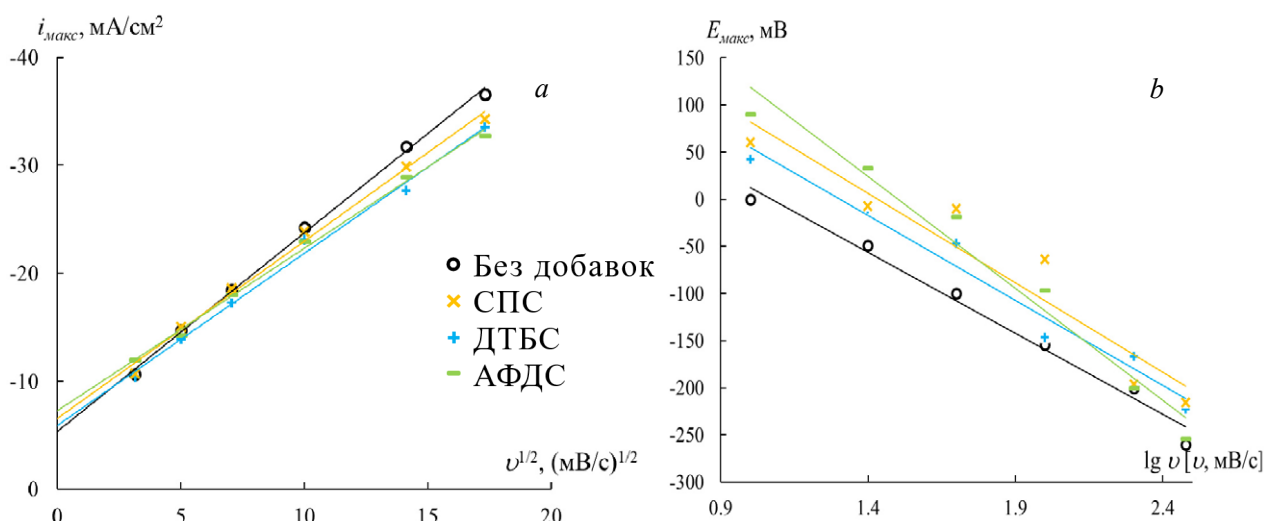


Рис. 5. (а) – Зависимость плотности тока вольтамперометрического максимума от корня из скорости сканирования потенциала, (b) – зависимость потенциала вольтамперометрического максимума от десятичного логарифма скорости сканирования потенциала, полученные в растворе (2) без добавок и при введении органических добавок СПС, ДТБС и АФДС

ждение металла происходит совместно с восстановлением водорода и адсорбцией компонентов раствора. Расширенная модель позволяет описать потенциостатический транзистент тока $i(t)$, полученный в процессе электроосаждения, как сумму трех составляющих:

$$i(t) = i_{Cu}(t) + i_H(t) + i_{ads}(t). \tag{1}$$

Здесь плотность тока i_H определяет скорость реакции восстановления протона [32] и может быть описана соотношением:

$$i_H(t) = P_1 S(t), \tag{2}$$

в котором коэффициент $P_1 = z_H F k_H$ включает $z_H F$ – заряд, отвечающий восстановлению 1 моль протонов ($z_H = 1, F = 96485$ Кл/моль), k_H – константа скорости реакции восстановления протона. Доля поверхности, занятая электроосажденной медью,

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

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

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

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

Плотность тока i_{Cu} , определяющая скорость диффузионно-контролируемого процесса восстановления меди, определяется следующим образом [32]:

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

где $P_4 = 2FD^{1/2}c_0/\pi^{1/2}$.

Наконец, третье слагаемое i_{ads} обусловлено процессом адсорбции, описанным в [32] как экспоненциальный спад тока:

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

Таким образом, общая плотность тока будет описываться следующим выражением:

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

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

Для выявления влияния органических дисульфидов на стадию гетерогенного зародышеобразования при катодном осаждении меди получали кинетические параметры процесса электрокристаллизации путем аппроксимационного анализа уравнения (7) и опытных хроноамперограмм, зарегистрированных при потенциалах в окрестности вольтамперометрического пика: -200 и -300 мВ. 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. 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 процессов (электрокристаллизация, выде-

ление водорода, адсорбция). Как и следовало ожидать, скорость адсорбции выше в растворах, содержащих добавки, чем в их отсутствие. Ток, обусловленный реакцией выделения водорода, возрастает и выходит на постоянное значение, которое несущественно зависит от присутствия добавок.

Ток нуклеации характеризуется формированием максимума в начальный период процесса, высота которого зависит от потенциала осаждения и присутствия добавок в электролите (рис. 7).

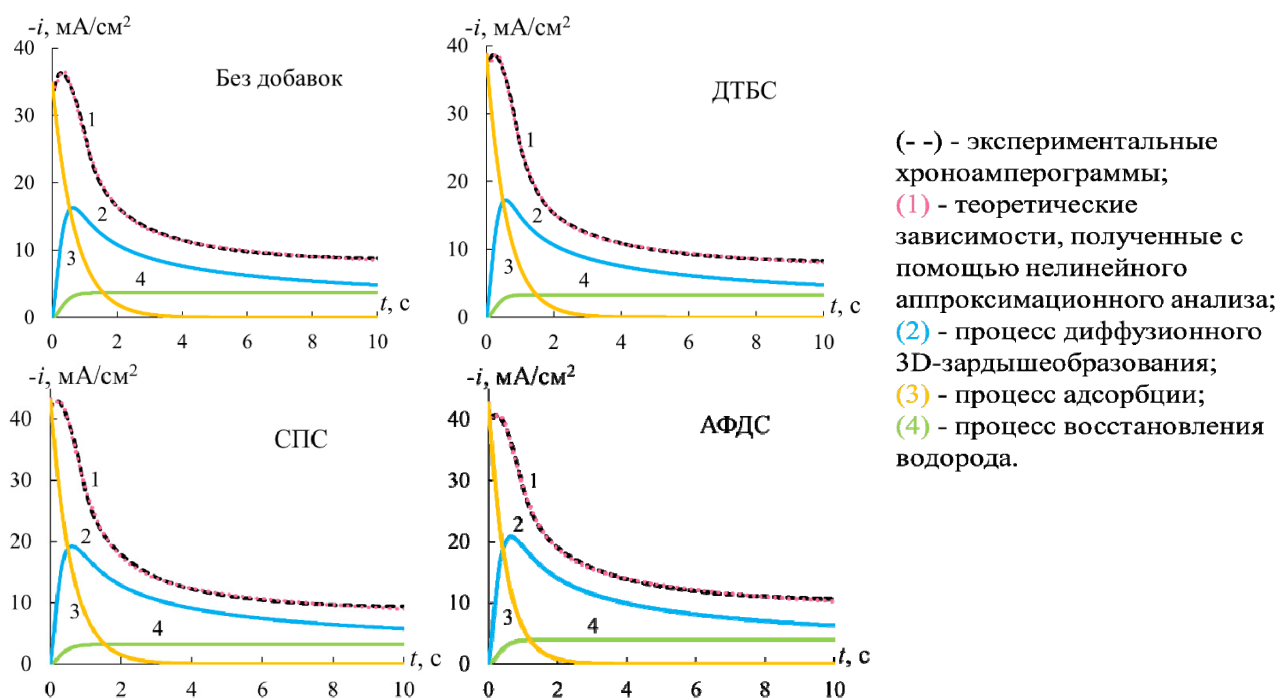


Рис. 6. Экспериментальные и теоретически рассчитанные хроноамперограммы, полученные при электроосаждении меди при потенциале -300 мВ

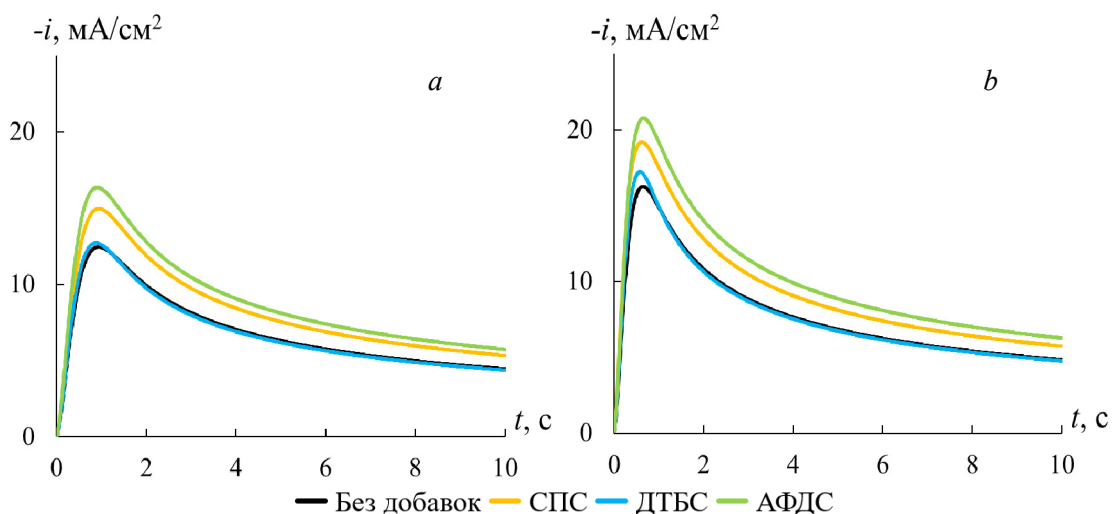


Рис. 7. Парциальные кривые электрокристаллизации меди при катодном потенциале -200 мВ (a) и -300 мВ (b)

С ростом катодного потенциала скорость электрокристаллизации увеличивается, как и при введении всех исследованных органических дисульфидов в раствор. При этом ДТБС дает минимальный ускоряющий эффект (4–5 %), в то время как СПС и АФДС увеличивают ток нуклеации на 17–22 % и 24–34 % соответственно.

С помощью расширенной модели электрокристаллизации также удалось определить значения кинетических параметров электроосаждения на стадии нуклеации и роста новой фазы, в том числе в присутствии органических дисульфидов (рис. 8). Анализ показывает, что переход от алифатического (СПС) к функционализированным (ДТБС, АФДС) органическим дисульфидам несистематично и в небольшой степени влияет как на плотность центров зародышеобразования, так и на константу скорости активации потенциальных центров нуклеации, которые в среднем составляют $N_0 = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ и $A = (2.8 \pm 0.6) \text{ см}^{-1}$ соответственно. Известно, что в зависимости от значения параметра A процесс активации может быть классифицирован как мгновенный, если $At \gg 1$, иначе – как непрерывный [34]. Оценка величины At к моменту достижения максимума на парциальной кривой нуклеации ($t \approx 1 \text{ с}$) приводит как в случае раствора без добавки, так и с добавками к значению $At \approx 3$, которое позволяет считать активацию центров зародышеобразования непрерывной.

Таким образом, несмотря на введение ароматических групп и/или аминогрупп в структуру дисульфидов ДТБС и АФДС, кинетика и параметры электрокристаллизации существенно не изменяются, что является обязательным условием [19] при выборе универсальной органической добавки, проявляющей ускоряющее и выравнивающее действие в зависимости от распределения тока внутри TSV-структуры. При этом результаты нестационарных электрохимических исследований и сканирующей электронной микроскопии позволяют считать добавку АФДС, характеризующуюся наличием как ароматических групп, так и аминогрупп в своей структуре, наиболее перспективной в качестве бифункциональной добавки в отношении катодного осаждения меди, поскольку для данного соединения наблюдается наиболее выраженный эффект ускорения скорости электрокристаллизации (рис. 7), с одной стороны, и заметное морфологическое сглаживание поверхности, – с другой (рис. 3), при сохранении закономерностей кинетики и параметров электрокристаллизации меди.

4. Заключение

Введение в кислый сульфатный раствор органических дисульфидов (динатриевых солей 3,3'-дитиодипропандисульфокислоты, 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты и 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)кислоты) приводит к сни-

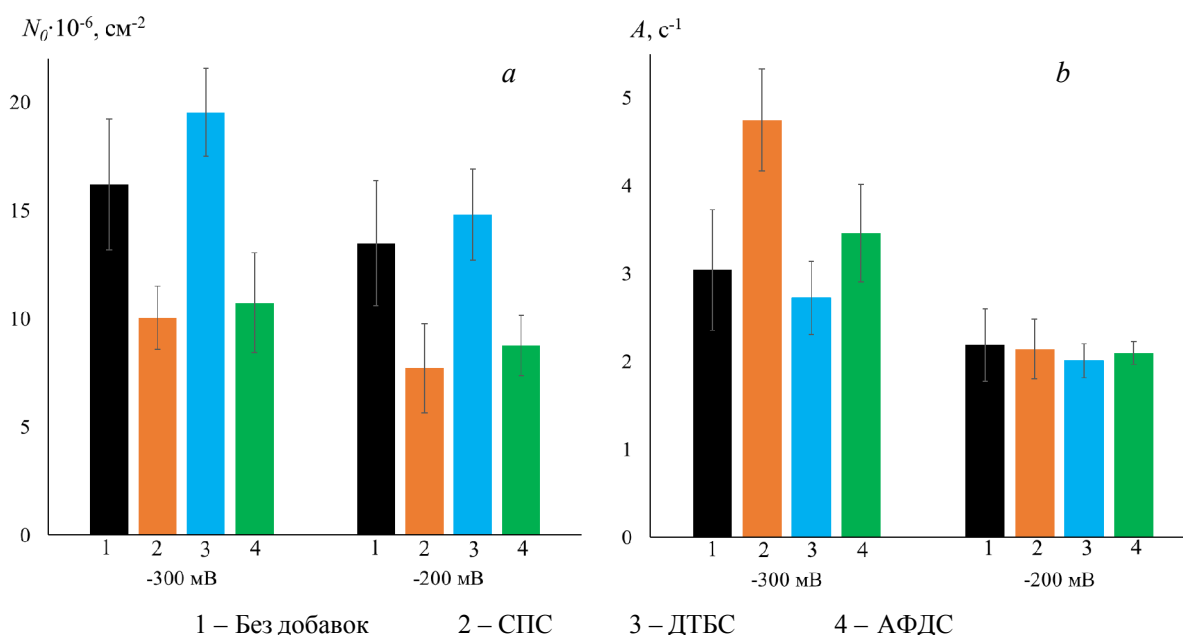


Рис. 8. Кинетические параметры нуклеации: *a* – плотность центров зародышеобразования (N_0), *b* – константа скорости активации потенциальных центров зародышеобразования (A)

жению катодной поляризации процесса катодного выделения меди при гальваностатической осадке, что подтверждает ускоряющее действие данных добавок. Функционализация молекулы алифатического дисульфида (СПС) путем включения в структуру ароматических групп облагораживает потенциал осаждения примерно на 15 мВ, в то время как дополнительное введение аминогрупп в структуру дисульфида приводит к еще большему (около 35 мВ) сдвигу потенциала осаждения в положительную сторону.

Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что в присутствии исследованных добавок органических дисульфидов на поверхности медного покрытия формируются кристаллиты с более выраженными гранями. При этом если введение соли 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты не оказывает существенного влияния на размеры кристаллитов, то использование 3,3'-дитиоди(4-аминобензолсульфо)кислоты ведет к их существенному уменьшению. Согласно литературным данным, данный эффект можно объяснить присутствием в молекуле ускорителя АФДС аминогрупп, ответственных за выравнивающее действие. Двойственный характер функционализированных добавок в отношении процесса осаждения меди косвенно подтверждают и результаты потенциодинамических измерений, анализ критериальных параметров которых позволил установить, что стадия переноса заряда при осаждении меди является необратимой, а процесс осложнен нестационарной диффузией ионов осаждаемого металла к поверхности катода.

Роль органических дисульфидов в кинетике электрокристаллизации установлена с учетом двойнослойных и адсорбционных процессов, характерных для начального периода осаждения, а также побочной реакции выделения водорода, вклад которой подтверждается значением выхода по току 85 ± 4 %. Найдено, что парциальная скорость электрокристаллизации увеличивается при введении всех исследованных органических дисульфидов в раствор (ДТБС на 4–5 %, СПС на 17–22 %, АФДС на 24–34 %), что подтверждает их ускоряющее действие. Однако кинетика 3D-нуклеации при осаждении меди в присутствии исследованных добавок остается неизменной и отвечает механизму непрерывной активации центров зародышеобразования. При функционализации молекул органических дисульфидов плотность центров зародышеобразования и константа скорости активации потен-

циальных центров нуклеации меняются незначительно и несистематично, в среднем составляя $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ и $2.8 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Заявленный вклад авторов

Ильина Е. А. – проведение электрохимических исследований, написание текста. Козадров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы. Соцкая Н. В. – проведение исследования, редактирование текста. Головинский А. Д. – проведение электрохимических исследований. Колбешкина Е. Д. – проведение электрохимических исследований. Поликарчук В. П. – проведение 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. Lau J. Overview and outlook of through-silicon via (TSV) and 3D integrations. *Microelectronics International*. 2011;28(2): 8–22. <https://doi.org/10.1108/13565361111127304>
2. Morrow P. R., Park C. M., Ramanathan S., Kobrinsky M. J., Harmes M. Three-dimensional wafer stacking via Cu-Cu bonding integrated with 65-nm strained-Si/low-k CMOS technology. *IEEE Electron Device Letters*. 2006;27(5): 335–337. <https://doi.org/10.1109/led.2006.873424>
3. 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>
4. Josell D., Moffat T. Superconformal copper deposition in through silicon vias by suppression-breakdown. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018;165(2): 23–30. <https://doi.org/10.1149/2.0061802jes>
5. Burkett S. L., Jordan M. B., Schmitt R. P., Menk L. A., Hollowell A. E. Tutorial on forming through-silicon vias. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2020;38(3): 31202. <https://doi.org/10.1116/6.0000026>
6. Гаврилов С. А. Белов А. Н. *Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие*, 2-е изд. М: РИОР: ИНФРА-М; 2019. 240 с. Режим доступа: <https://library.atu.edu.kz/flgl/48784.pdf>
7. 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: 250. <https://doi.org/10.1149/1.1649235>
8. Chan P.-F., Chiu Y.-D., Dow W.-P., Krug K., Lee Y.-L., Yau S. Use of 3,3-thiobis(1-propanesulfonate) to accelerate

microvia filling by copper electroplating. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(12): 3271–3277. <https://doi.org/10.1149/2.047312jes>

9. Wang F., Zhou K., Zhang Q., ... Feng W. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through-silicon via filling by copper. *Microelectronic Engineering*. 2019;215: 111003. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111003>

10. Aleshina V. Kh., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A., Fadeeva V. A., Chudnova T.A. Effect of organic additives on copper electrodeposition in the manufacture of printed boards. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2023;12(1): 126–144. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-1-7>

11. 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: 155. <https://doi.org/10.1149/1.3117562>

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

13. Chrzanowska A., Mroccka R., Florek M. Effect of interaction between dodecyltrimethylammonium chloride (DTAC) and bis(3-sulphopropyl) disulphide (SPS) on the morphology of electrodeposited copper. *Electrochimica Acta*. 2013;106: 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.061>

14. Wang F., Le Y. Bis-(3-sulfopropyl) disulfide acceleration of copper electrodeposition via molecular dynamics and quantum chemical calculations. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15(6): 4931–4943. <https://doi.org/10.20964/2020.06.11>

15. Arnold M., Emnet C., Fluegel A., ... Broekmann P. Alternative pathway of SPS action: impact on electrochemistry and additive action. *ECS Meeting Abstracts*. 2010;2(34): 2036–2036. <https://doi.org/10.1149/MA2010-02/34/2036>

16. Garcia-Cardona E., Wong E. H., Barkey D. P. NMR spectral studies of interactions between the accelerants SPS and MPS and copper chlorides. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(3): 143–148. <https://doi.org/10.1149/1.3529937>

17. Schmitt K. G., Schmidt R., Gaida J., Gewirth A. A. Chain length variation to probe the mechanism of accelerator additives in copper electrodeposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(30):16838–16847. <https://doi.org/10.1039/c9cp00839j>

18. Pasquale M. A., Gassa L. M., Arvia A. J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*. 2008;53(20): 5891–5904. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.073>

19. Guo L., Li S., He Z., ... Yang G. Electroplated copper additives for advanced packaging: a review. *ACS Omega*. 2024;9(19): 20637–20647. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01707>

20. Jin S., Kim S.-M. Jo Y., Lee W. Y., Lee S.-Y., Lee M.-H. Unraveling adsorption behaviors of levelers for bottom-up copper filling in through-silicon-via. *Electronic Materials Letters*. 2022;18(1): 583–591. <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00364-6>

21. Dow W.-P., Li C.-C., Su Y.-C., ... Hsu S. Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler. *Electrochimica Acta*. 2009;54(2): 5894–5901. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.053>

22. 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>

23. Wu H., Wang Y., Li Z., Zhu W. Investigations of the electrochemical performance and filling effects of additives on electroplating process of TSV. *Scientific Reports*. 2020;10(1): 9204. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66191-7>

24. Sun J.-J., Kondo K., Okamura T. Oh S., ... Takahashi K. High-aspect-ratio copper via filling used for three-dimensional chip stacking. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(6). <https://doi.org/10.1149/1.1572154>

25. Tang J., Zhang Y., Zhang X., Guo J. D., Shang J. K. Copper bottom-up filling for through silicon via (TSV) using single JGB additive. *ECS Electrochemistry Letters*. 2015;4(9): 28–30. <https://doi.org/10.1149/2.0101509eel>

26. Wang F., Le Y. Experiment and simulation of single inhibitor SH110 for void-free TSV copper filling. *Scientific Reports*. 2021;11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91318-9>

27. Wang C., Zhang J., Yang P., Zhang B., An M. Through-hole copper electroplating using nitrotetrazolium blue chloride as a leveler. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(3): 85–88. <https://doi.org/10.1149/2.035303jes>

28. Chen T.-C., Tsai Y.-L., Hsu C.-F., Dow W.-P., Hashimoto Y. Effects of brighteners in a copper plating bath on throwing power and thermal reliability of plated through holes. *Electrochimica Acta*. 2016;212: 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.007>

29. Le Y., Fu-liang W. Void free TSV copper filling using single additive 3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate (PPS). In: *2020 3rd International Conference on Advanced Electronic Materials, Computers and Software Engineering (AEMCSE)*. 2020: 636–640. <https://doi.org/10.1109/AEMCSE50948.2020.00139>

30. Kozaderov O., Sotskaya N., Yudenkova L., Buylov N., Ilina E. Electrocrystallization and morphology of copper coatings in the presence of organic additives. *Coatings*. 2023;13(11): 1896. <https://doi.org/10.3390/coatings13111896>

31. 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>

32. 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)

33. 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>

34. 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)

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

Головинский Андрей Денисович, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-1352-3738>
golovinskiiandrei773@gmail.com

Колбешкина Елизавета Денисовна, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-3941-0047>
elsvtkolb@gmail.com

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

Поступила в редакцию 24.11.2025; одобрена после рецензирования 12.01.2026; принята к публикации 15.01.2026; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 691.175.5/.8

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13588>

Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS с различными модельными рисунками 3D-печати

А. С. Леньшин¹, В. Е. Фролова¹, В. А. Макагонов², А. К. Пелагина¹, Э. П. Домашевская¹✉

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

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы является исследование влияния различной геометрии модельного рисунка 3D-печати, при одинаковых параметрах тепловых и механических воздействий самого процесса 3D-печати, на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из аморфного сополимера ABS, напечатанных с пятью различными модельными рисунками 3D-печати путем последовательного наложения слоев способом FDM (Fused Deposition Modeling).

Выводы: Результаты исследования напечатанных образцов методами СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии и измерениями краевого угла смачивания поверхности показали, что совокупность тепловых и механических воздействий в процессе 3D-печати в исследуемом режиме экструзии не вызывает заметной ориентации полимерных цепей исходного аморфного сополимера ABS, не разрушают его внутримолекулярные химические связи, и поверхность всех напечатанных образцов с пятью различными модельными рисунками является гидрофильной.

При этом напечатанный образец с наиболее сложной геометрией модельного рисунка 1_Hilbert, наиболее искаженной морфологией и дефектами поверхности, показывает наибольшее значение угла смачивания ($\varphi = 67^\circ$), превосходящее на 10 % соответствующие значения в образцах с другими модельными рисунками ($\varphi \approx 60^\circ$), и имеет гидрофильную поверхность.

Ключевые слова: сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS, различные модельные рисунки 3D-печати, напечатанные образцы, морфология поверхности, аморфное состояние, ИК-спектры, краевые углы смачивания, гидрофильная поверхность

Источник финансирования: Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания для университетов в области научной деятельности, проект №. ФЗГУ-2026-0009 и Передовой Инженерной Школы ВГУ.

Для цитирования: Леньшин А. С., Фролова В. Е., Макагонов В. А., Пелагина А. К., Домашевская Э. П. Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS с различными модельными рисунками 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 69–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13588>

For citation: Lenshin A. S., Frolova V. E., Makagonov V. A., Pelagina A. K., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of acrylonitrile-butadiene-styrene ABS copolymer samples with different 3D-printing patterns. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 69–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13588>

✉ Домашевская Э. П., e-mail: ftt@phys.vsu.ru

© Леньшин А. С., Фролова В. Е., Макагонов В. А., Пелагина А. К., Домашевская Э. П., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Термопластичные полимеры играют важную роль в различных инженерно-технических областях деятельности благодаря своим превосходным функциональным и технологическим свойствам. Наряду с другими термопластиками сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) широко используется в качестве конструкционного материала. ABS состоит из различных количеств полиакрилонитрила (15–30 %), полибутадиена (5–35 %) и полистирола (40–60 %) и находит широкое применение в аэрокосмической и оборонной отраслях, автомобилестроении, используются в электротехнических, телекоммуникационных, компьютерных технологиях [1]. К преимуществам ABS-сополимера также можно отнести возможность изготовления различных изделий с матовыми и зеркальными поверхностями.

ABS обладает хорошей ударопрочностью, ударной вязкостью и жесткостью, теплостойкостью, эластичностью и безопасностью для окружающей среды. Он толерантен к влаге, воздействию неорганических кислот и солей, растворителей, смазочных масел и щелочей.

Существенным достоинством термопластика ABS является возможность его переработки.

Химическая формула сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирола ABS состоит из трех частей $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$ [2]. Структурная формула сополимера ABS [3, 4] приведена на рис. 1.

Температура плавления полимера ABS находится в диапазоне от 220 до 260 °C, но начинает он размягчаться при температуре около 105 °C. Различные марки ABS могут немного отличаться по температуре плавления, но в целом этот диапазон является типичным. Следует также принимать во внимание, что в интервале температур около 60–65 °C происходит стеклование сополимера ABS.

Изделия из ABS рекомендуется использовать в интервале температур от –20 до 80 °C, поскольку

ку его механические свойства меняются в зависимости от температуры [3]. При этом материал легко выдерживает кратковременное воздействие температуры до +100 °C, а также длительный нагрев в пределах +75–80 °C.

Показатели жесткости, механической прочности и долговечности ABS значительно превышают характеристики ударопрочного полистирола и других полимеров. Для повышения ударопрочности, вязкости и термостойкости можно изменять соотношение сополимеров полибутадиена, полистирола и полиакрилонитрила в составе ABS, и таким образом, изменяя пропорции компонентов, изготавливать ABS различных марок [3].

Свойства изделий из ABS в некоторой степени зависят и от условий, при которых материал перерабатывается в конечный продукт. Например, формование при высокой температуре улучшает блеск и термостойкость изделий, в то время как самая высокая ударопрочность достигается при формовании при низкой температуре. Волокна (обычно стекловолокно) и добавки могут быть смешаны с гранулами смолы, чтобы придать конечному продукту прочность и повысить максимальную рабочую температуру. Также можно в ABS добавлять пигменты, так как его исходный цвет варьируется от полупрозрачного цвета слоновой кости до белого. От воздействия ультрафиолетового излучения также используют соответствующие добавки [2].

ABS-полимеры устойчивы к воздействию водных кислот, щелочей, концентрированных соляной и фосфорной кислот, а также животных, растительных и минеральных масел. Они растворимы в сложных эфирах, ацетоне, хлороформе и дихлорметане этилена, обладают низкой стойкостью к хлорированным растворителям, спиртам и альдегидам [2].

Несмотря на то, что термопластик ABS используется в основном в механических устройствах, он также обладает электрическими свойствами, которые достаточно стабильны в широком диапазоне частот. Температура и влажность воздуха практически не влияют на эти свойства в допустимом рабочем диапазоне температур [4].

Однако при воздействии высоких температур, например, при горении древесины, ABS-пластик легко воспламеняется. Он плавится, а затем кипит, после чего пары превращаются в интенсивное горячее пламя, выделяющее токсичные продукты разложения. Токсичность термопластика ABS охарактеризована в работе [5].

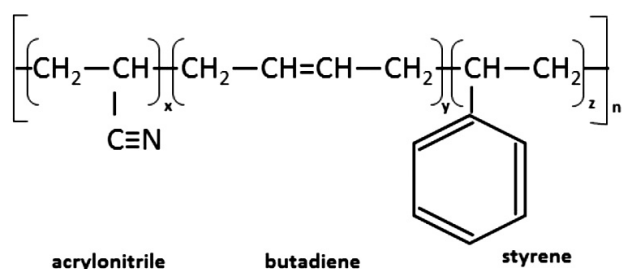


Рис. 1. Структурная формула сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол ABS [3, 4]

Очень важным для современного материаловедения является то обстоятельство, что наряду с другими термопластиками, акрилонитрил-бутадиен-стирол является распространенным материалом, используемым в 3D-принтерах [6] в качестве нити Filament ABS, поскольку он дешёв, прочен, обладает высокой стабильностью и может подвергаться последующей обработке различными способами при шлифовке, покраске, склеивании, заливке и химическом разглаживании. Известно [6], что при использовании в 3D-печати ABS деформируется из-за усадки, возникающей при охлаждении в процессе печати. Однако усадку можно уменьшить, печатая образцы на нагретой поверхности для печати, используя клей, чтобы обеспечить хорошее сцепление первого слоя отпечатка с поверхностью для печати, или печатая с краями/плотиком у основания отпечатка, чтобы повысить адгезию к поверхности для печати [6].

Целью настоящей работы является исследование влияния различной геометрии модельного рисунка 3D-печати при одинаковых параметрах тепловых и механических воздействий самого процесса 3D-печати на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из сополимера ABS, напечатанных с пятью различными модельными рисунками 3D-печати путем последовательного наложения слоев способом FDM (Fused Deposition Modeling).

Структурные и оптические методы исследования позволяют быстро исследовать и сравнивать полимерные соединения из акрилонитрил-бутадиен-стирола [7]. Кроме того, калибровочные кривые в инфракрасном диапазоне чрезвычайно полезны при анализе состава ABS-пластика. Анализы, основанные на этом методе, предоставляют информацию, на основе которой можно прогнозировать физические свойства сформированного пластика [7–12]. Поэтому для достижения поставленной нами цели по исследованию влияния процесса 3D-печати на микроструктурные и гидрофильные свойства напечатанных из ABS образцов мы использовали методы сканирующей электронной микроскопии СЭМ, рентгенофазового анализа РФА, ИК-спектроскопии и метод измерений краевого угла для определения смачиваемости поверхности.

Предпосылками для исследования в данной работе влияния разной геометрии модельных рисунков на свойства образцов ABS являются отличия химической формулы ABS и особенно его структурной формулы (с большим периодом по-

вторяемости) от соответствующих параметров двух других термопластиков PETG и PLA и обнаруженная нами тенденция увеличения краевого угла смачивания (уменьшение гидрофильности) в напечатанных образцах с самой сложной геометрией модельного рисунка 1_Hilbert: в образце из PETG до 4 % [13] и в образце из PLA до 10 % [14].

Ранее мы проводили подобные исследования влияния процесса 3D-печати на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов с теми же модельными рисунками, напечатанных из двух других термопластичных полимеров: полиэтилентерефталат-гликоля PETG (polyethylene terephthalate-glycol) и полилактида PLA (Polylactic Acid), и поэтому при обсуждении полученных в данной работе результатов будем сравнивать их с подобными результатами для двух других полимеров, опубликованными в наших работах [13] и [14].

Несмотря на наличие в современных научных журналах работ, посвященных моделированию свойств, компьютерному дизайну и усовершенствованию моделей и компьютерных программ полимеров, исследований о возможном влиянии модельных рисунков на свойства полимеров мы не нашли. Лишь в одной теоретической работе по моделированию влияния структуры аморфно-кристаллического полимера на деформационные свойства показано [15], что деформационные характеристики полимера существенно зависят от взаимного расположения кристаллической и аморфной фаз полимера в соответствии с пятью рассмотренными структурными моделями: 1 – идеальное смешение фаз; 2 – квадратная решетка кристаллической фазы; 3 – квадратная решетка аморфной фазы; 4 – шахматное расположение фаз; 5 – случайное расположение фаз.

Однако в рамках проведенного теоретического моделирования в работе [15] деформационные и структурные перестройки аморфной фазы не учитывались.

В то время как в следующих разделах статьи мы покажем, что исследуемый нами полимер и в исходном состоянии filament ABS, и в напечатанных образцах содержит только одну аморфную фазу. Именно это обстоятельство определяет новизну и актуальность нашего экспериментального исследования возможного влияния различной геометрии модельного рисунка 3D-печати на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов из аморфного сополимера ABS, напечатанных с пятью различными модельными рисунками

2. Экспериментальная часть. Объекты и методы исследования

Образцы для исследования были изготовлены из бесцветной нити Filament ABS марки «МАКО 1.75 Натуральный» диаметром 1.75 мм на 3D-принтере Hercules Original методом послойного наложения слоев полимера FDM (Fused Deposition Modeling) при температуре экструдера 240 °С и мощности 500 Вт. В табл. 1 представлены значения параметров 3D-принтера, при которых были напечатаны образцы с пятью различными модельными рисунками.

С указанными в табл. 1 параметрами были напечатаны 5 образцов цилиндрической формы, которые отличались модельными рисунками 3D-печати. На рис. 2 представлены пять типов исследуемых модельных рисунков. Типы модельных рисунков, представленные на рис. 2, были взяты из программы для моделирования Prusa Slicer. После построения пяти моделей с различными рисунками 3D-печати, по этим моделям были напечатаны пять образцов с пятью различными модельными рисунками 3D-печати (1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octagram). Напечатанные бесцветные образцы имеют одинаковую цилиндрическую форму с диаметром 20 мм и толщиной 5 мм.

Наряду с напечатанными образцами исследу-

довался исходный нитевидный образец акрилонитрил-бутадиен-стирола (Filament ABS), поэтому в следующем разделе будут представлены результаты исследования микроструктурных свойств для шести образцов.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поверхности пяти напечатанных образцов с разными модельными рисунками проводилась на растровом электронном микроскопе JSM 6510LV в ЦКПНО ВГУ. Для получения лучшего контраста на микрофотографиях СЭМ исследования морфологии поверхности напечатанных образцов проводились на поверхностях образцов, покрытых тончайшим слоем золота толщиной несколько нанометров при разном увеличении $\times 40$, $\times 1000$, $\times 5000$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) напечатанных образцов и исходной нити ABS проводился в Воронежском государственном техническом университете на дифрактометре BRUCKER D2 Phaser (с медным анодом), при высоком напряжении $U = 30$ кВ и анодном токе рентгеновской трубки $I = 10$ мА в интервале брэгговских углов $2\theta = 5-80^\circ$.

ИК-спектроскопия является универсальным методом получения информации о молекулярной структуре веществ и позволяет установить характер атомных группировок, природу химических связей и их изменений под действием внешних условий [16, 17].

Исследования молекулярной структуры ABS исходной нити (Filament ABS) и пяти 3D напечатанных образцов с различными модельными рисунками проводили путем измерения ИК-спектров пропускания на ИК-Фурье спектрометре Brucker Vertex 70 в ЦКПНО ВГУ в интервале $400-4000$ см^{-1} .

Определение смачиваемости поверхности пяти плоских напечатанных образцов с различными модельными рисунками 3D-печати проводили на оригинальной установке для измере-

Таблица 1. Параметры 3D-печати на принтере Hercules Original

Параметр 3D-печати	Значение
Толщина слоя/диаметр сопла экструдера	0.8 мм
Плотность заполнения	20 %
Скорость заполнения	50 мм/с
Шаблоны заполнения	5 типов
Толщина образцов	5.0 мм
Температура сопла экструдера	240 °С

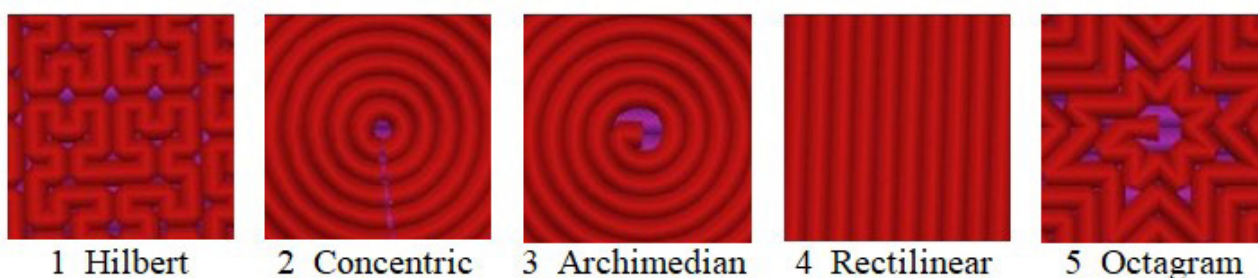


Рис. 2. Пять типов модельных рисунков 3-D печати на исследуемых образцах из полимера ABS (акрилонитрил-бутадиен-стирола): 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octagram

ния краевых углов смачивания (рис. 3), которую мы изготовили на 3D-принтере Hercules Original. Установка представляет собой подставку с держателем образца, на которую помещается плоский образец. На подставку помещен каплемер, с помощью которого создаются капли на поверхности образца для измерения краевого угла смачивания. Напротив подставки с исследуемым образцом устанавливается веб-камера, которая выводит изображение капли на экран. Краевой угол смачивания образца φ° измеряется с помощью программы графического редактора Pic-pic.

Капля жидкости на поверхности твердого тела, в зависимости от природы образца, жидкости и среды, в которой она находится, может растекаться полностью или частично и приобрести такой вид, как на рис. 4. Угол φ между касательной к поверхности капли и поверхностью твердого тела, отсчитываемый в сторону поверхности капли, называется краевым углом смачивания φ° [18,19].

Смачивают твердую поверхность только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного твердого тела на границе с воздухом ($\varphi < 90^\circ$). Поверхности твердых тел, смачиваемые водой, называются гидрофильными. Для гидрофобных поверхностей краевой угол $\varphi > 90^\circ$.

С использованием перечисленных методов мы отвечаем на вопросы о влиянии технологического процесса и геометрии модельного рисунка на морфологию поверхности напечатанных образцов, их микроструктуру и смачиваемость поверхности. Ответы на поставленные вопросы содержатся в следующих разделах статьи.



Рис. 3. Оригинальная установка для измерения краевых углов смачивания, напечатанная на 3D-принтере Hercules Original

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Морфология образцов по данным сканирующей электронной микроскопии СЭМ

На рис. 5 представлены микрофотографии СЭМ, полученные с разными увеличениями $\times 40$, $\times 1000$ и $\times 5000$ для пяти образцов, напечатанных из нити ABS с различными модельными рисунками.

Результаты СЭМ пяти напечатанных образцов в сравнении с модельными типами на рис. 2 показывают, что заполнение объемов образцов полимером в процессе 3D-печати происходит не сплошными гладкими слоями, а слоями с морфологией, структурированной в большем или меньшем соответствии с его модельным рисунком и низкой плотностью заполнения объемов образцов около 20 %.

Образец 1_Hilbert с наиболее сложной геометрией модельного рисунка показывает самое большое искажение этой геометрии в процессе 3D-печати. Так, на рис. 2 модельный рисунок 1_Hilbert показывает наличие в его сложной геометрии только прямых углов, тогда как в напечатанном по этой модели образце на микрофотографии СЭМ (рис. 5. 1.1_Hilbert X40) искаженные прямоугольные формы отсутствуют.

Наиболее адекватно и контрастно отражают геометрию модельных рисунков 3D-печати микрофотографии образцов с рисунками 4_Rectilinear и 5_Octagram.

Сравнение рис. 5 и 2 показывает, что микрофотографии поверхности двух образцов с модельными рисунками близкой геометрии в виде окружностей 2_Concentric и 3_Archimedean

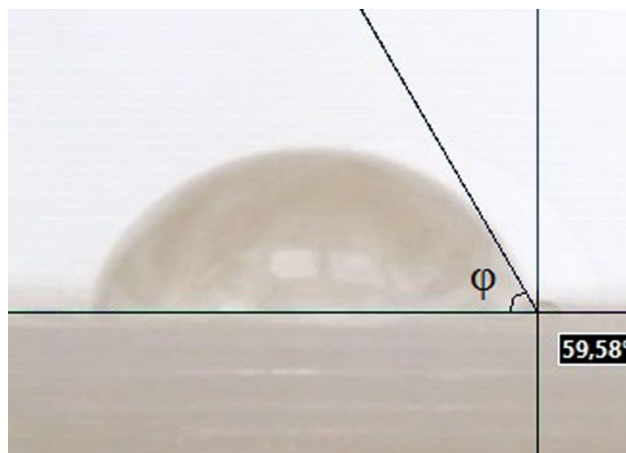


Рис. 4. Краевой угол смачивания φ на гидрофильной поверхности одного из напечатанных образцов с модельным рисунком 3_Archimedean

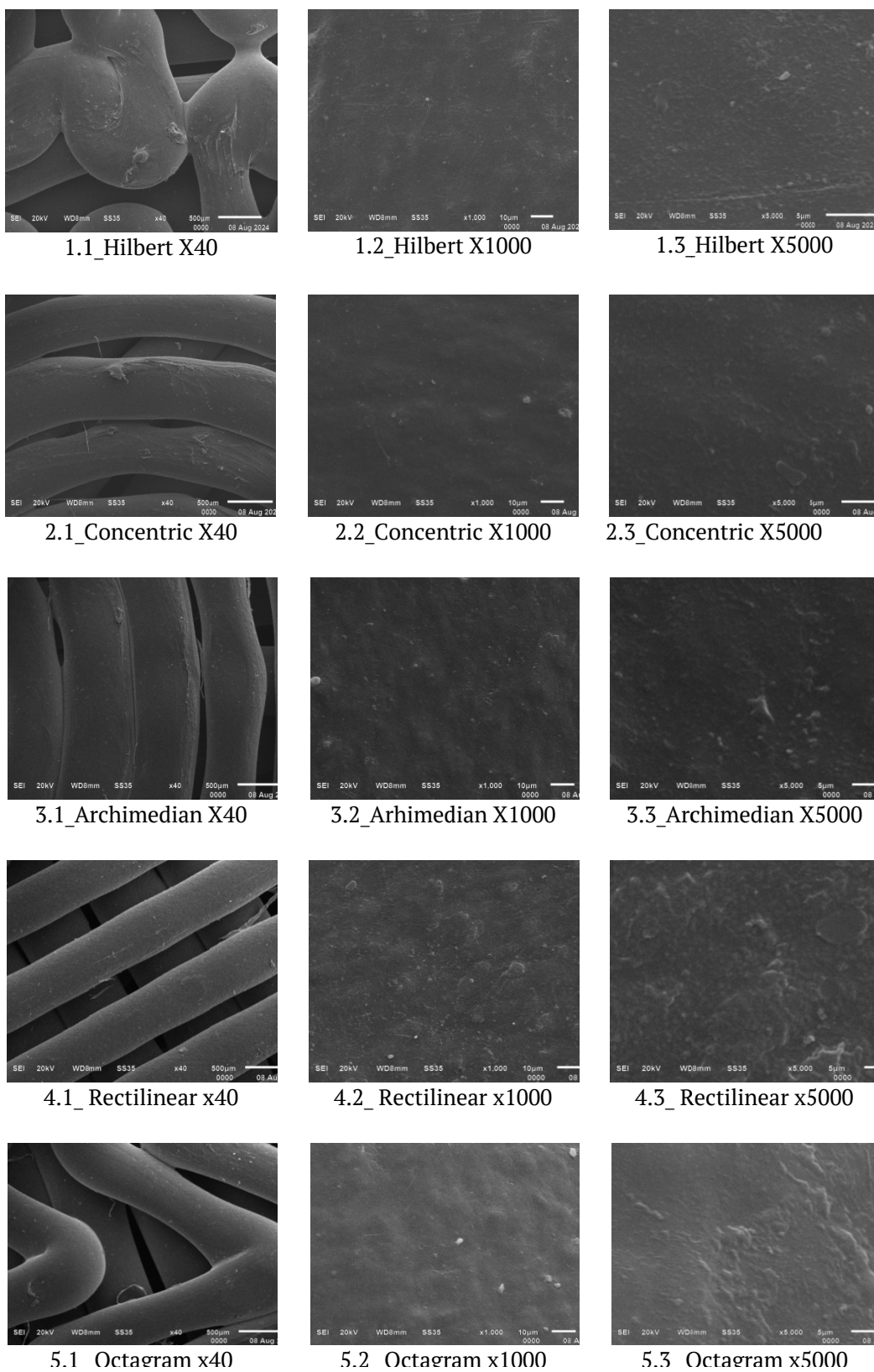


Рис. 5. СЭМ микрофотографии с увеличением $\times 40$, $\times 1000$ и $\times 5000$ для образцов, напечатанных из ABS с различными модельными рисунками: 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedian, 4_Rectilinear, 5_Octagram

(рис. 2) адекватно отражают криволинейную геометрию дуги окружностей в двух напечатанных образцах с этими рисунками в более или менее равной степени (рис. 5).

3.2. Результаты рентгенофазового анализа РФА

Дифрактограммы пяти напечатанных образцов с различными рисунками 3D-печати и исходной нити из полимера ABS приведены на рис. 6. Результаты рентгеновской дифракции РФА, полученные в интервале брэгговских углов $2\theta = 5-80^\circ$, показали, что все пять образцов с различными рисунками 3D-печати из аморфной полимерной нити ABS являются аморфными, так же как и сама исходная нить Filament ABS. Все дифрактограммы содержат две широкие полосы дифракционных отражений: главную полосу с максимумом около $2\theta \approx 20^\circ$ и плечом при $2\theta \approx 12^\circ$ и вторую слабоинтенсивную полосу с максимумом $2\theta \approx 43^\circ$. При этом следует отметить, что полученные нами формы дифракционных полос хорошо согласуются с рентгеноструктурными данными РФА, приведенным для ABS в известных нам литературных источниках [10–12].

Кроме того, сравнение полученных нами данных РФА для ABS с нашими же результатами для двух других полимеров PETG [13] и PLA [14] указывает на некоторые отличия формы и положения дифракционных полос РФА исходных

аморфных нитевидных образцов и различную степень влияния процесса 3D-печати на микроструктурные свойства образцов, напечатанных из трех разных полимеров.

Так, в нашей предыдущей работе мы установили, что отличия дифрактограмм напечатанных образцов из PETG от дифрактограммы исходной нити filament PETG обусловлены большей упорядоченностью полимерных цепей в напечатанных образцах с различными рисунками, которая происходит при тепловом и механическом воздействии на исходный нитевидный образец в процессе 3D-печати и проявляются в увеличении на порядок относительной интенсивности главного дифракционного максимума аморфного полимера PETG во всех напечатанных образцах по сравнению с исходной аморфной нитью [13].

Ещё большие отличия дифрактограмм напечатанных образцов от дифрактограммы исходной аморфной нити мы обнаружили в процессе 3D-печати из полимера PLA в виде частичной кристаллизации первоначально разориентированных полимерных цепей аморфного PLA с образованием орторомбической фазы α -Poly(L-lactide), которая происходит в экструдере при тепловом и механическом воздействии на исходный аморфный нитевидный образец [14]. При этом наиболее заметная кристаллизация с возникновением орторомбической α -фазы PLA происходит в напечатанных образцах с

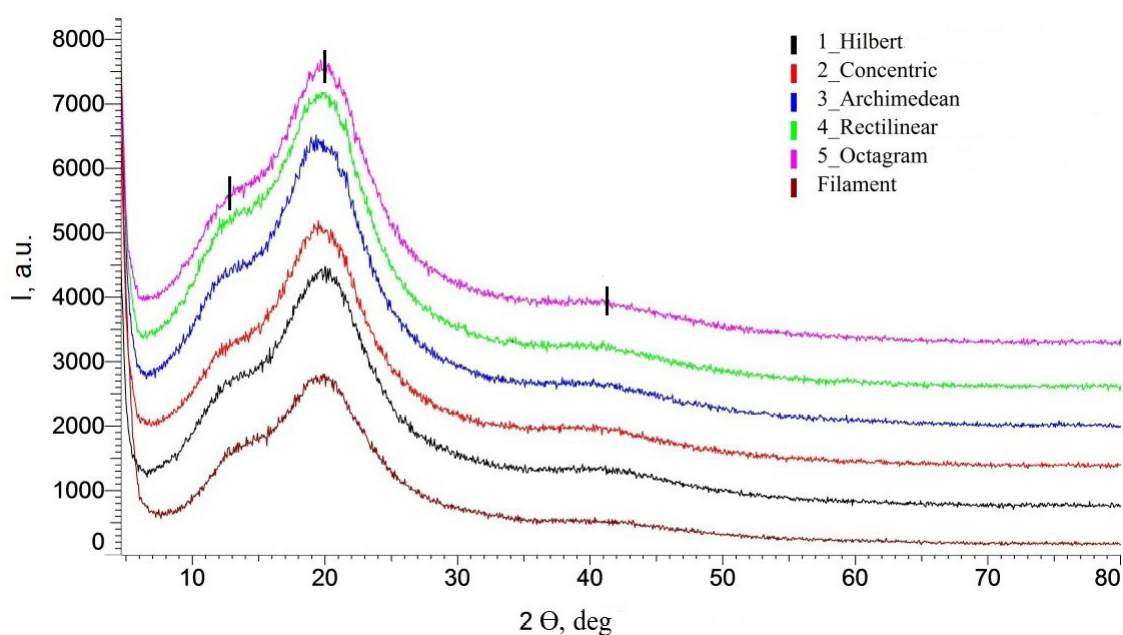


Рис. 6. Дифрактограммы, полученные в интервале брэгговских углов $2\theta = 5-80^\circ$, для исходной нити Filament и пяти образцов, напечатанных из нити ABS Filament с различными модельными рисунками: 1_Hilbert, 2_Concentric, 3_Archimedean, 4_Rectilinear, 5_Octagram

теми рисунками 3_Archimedean и 5_Octagram, которые экструдер выполняет безотрывно в пределах каждого слоя при непрерывном послойном наборе полной толщины образцов 5 мм.

Таким образом, сравнительный анализ формы и относительной интенсивности рентгенограмм образцов из трех разных термопластичных полимеров указывает на наибольшую устойчивость аморфной микроструктуры сополимера ABS по отношению к тепловым и механическим воздействиям в процессе печати на 3D-принтере Hercules Original и сохранение исходного аморфного состояния во всех напечатанных образцах с пятью модельными рисунками.

3.3. ИК-спектры исходного нитевидного образца ABS и напечатанных образцов из сополимера ABS

ИК-спектроскопия – неразрушающий оптический метод, используемый для решения конкретных задач, включая определение фундаментальных характеристик молекулы, количественный анализ известных фаз в веществе,

идентификацию химических соединений и выяснение их структуры [18–20]. Этот оптический метод основан на измерении интенсивности инфракрасного (ИК) излучения, поглощаемого или отражаемого определенным материалом, которое связано с колебательными и вращательными колебаниями фрагментов молекул и проявляется в распределении интенсивности в полосах поглощения в зависимости от длины волны (λ) или ее обратной величины, которая известна как волновое число (ν). На рис. 7 представлены ИК-спектры пропускания для исходного нитевидного образца (Filament ABS) и пяти изготовленных 3D-печатью образцов с различными модельными рисунками.

В табл. 2 представлена идентификация всех мод колебаний фрагментов молекул ABS исходной нити (Filament ABS) и пяти напечатанных образцов из ABS.

Результаты ИК-спектроскопии показывают, что волновые числа и относительные интенсивности полос поглощения всех пяти напечатанных образцов с различными рисунками имеют близ-

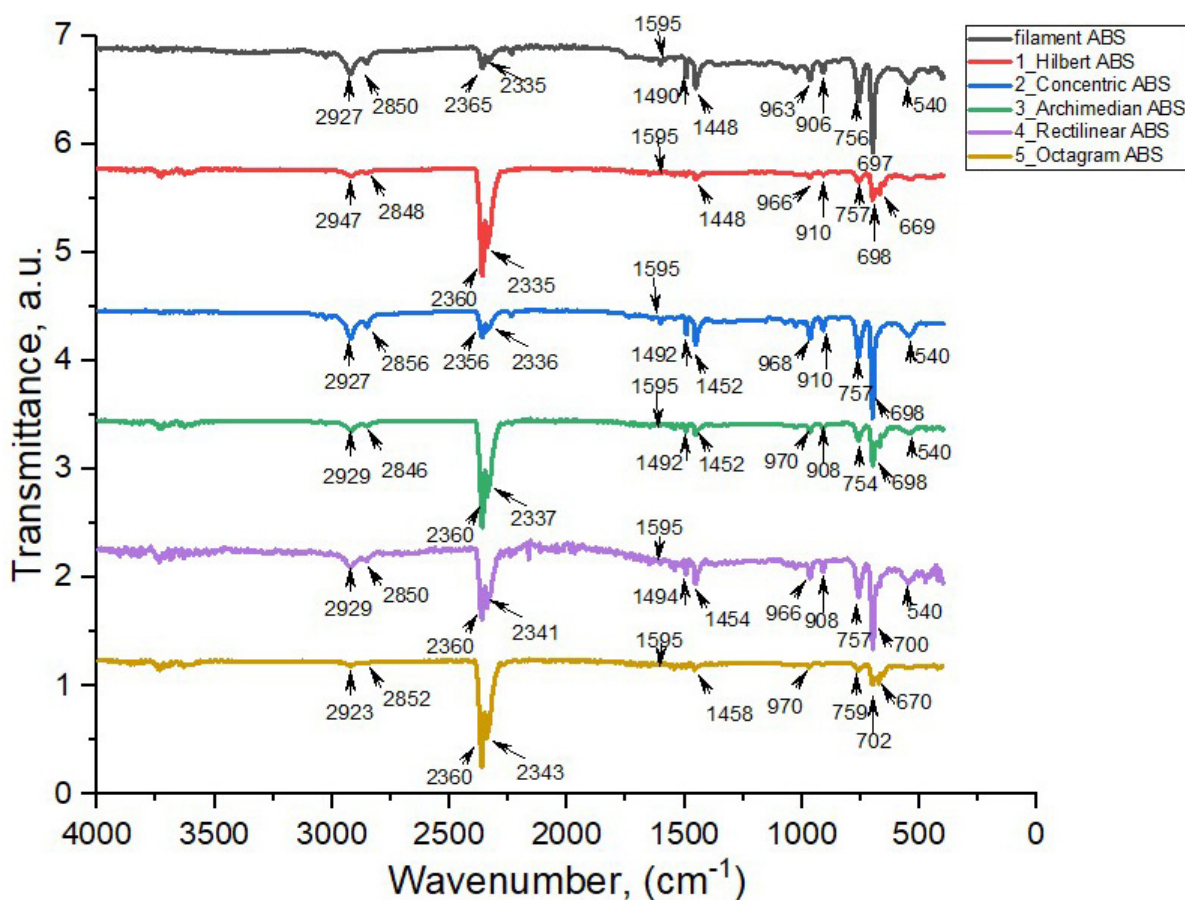


Рис. 7. ИК-спектры пропускания сополимера ABS от исходной нити (filament ABS) и пяти напечатанных образцов с различными модельными рисунками

Таблица 2. Моды колебаний ИК-спектров исходного нитевидного образца Filament ABS и напечатанных образцов с различными модельными рисунками

Идентификация мод колебаний	Моды колебаний образцов ABS, см ⁻¹						
	Исходная нить	1_Hilbert	2_Concentric	3_Archimedian	4_Rectilinear	5_Octagram	Моды ABS [ссылка]
нитрил	540	539	540	540	540	539	539 [10]
С-Н связь вне плоскости	697	700	698	698	700	702	696 [10]
=С-Н связь вне плоскости	756	757	757	754	757	759	757 [10]
Изгиб С-Н для атомов Н, присоединенных к алкеновым угле родам в бутадиене	906	910	910	908	908	–	911 [12]
	963	966	968	970	966	970	967 [12] 955 [10]
Асимметрия изгиба С-Н Ножничная мода групп СН ₂	1448	1448	1452	1452	1454	1458	1453 [12] 1450 [10]
Асимметрия изгиба С-Н Ароматическое кольцо в стироле	1490	–	1492	1492	1494	–	1494 [11] 1492 [10]
С=С (стирол)	1595	1595	1595	1595	1595	1595	1589[10]
N-Сакрилонитрил Изгиб связи N-С	2365	2360	2356	2360	2360	2360	2356 [10]
	2335	2335	2336	2337	2341	2343	2238 [12]
Ароматические и алифатические моды растяжения С-Н	2850	2848	2856	2846	2850	2852	2800– 3200 [12]
	2927	2947	2927	2929	2929	2923	2922 [10]

кие значения и совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных полос поглощения исходной нити ABS, используемой при 3D-печати наших образцов и литературными данными для сополимера ABS [9–11]. Это означает, что его внутримолекулярные химические связи не подвержены механическим и тепловым воздействиям в процессе 3D-печати, так же как не подвержена этим воздействиям и его аморфная микроструктура, рассмотренная нами выше на основании рентгеноструктурных данных.

3.4. Смачиваемость поверхности напечатанных из ABS образцов с различными модельными рисунками

Смачиваемость поверхности образца является проявлением межмолекулярного взаимодействия на границе соприкосновения трех фаз: твердого тела, жидкости и газа, выражающегося в растекании жидкости на поверхности твердого тела [19–21]. Поскольку измерение краевого угла смачивания поверхности образцов проводится только на плоских образцах, то в данном разделе приведены результаты исследования смачиваемости для пяти напечатанных образцов.

На рис. 8 представлены фотографии капель, сделанные на оригинальной установке для измерения краевого угла смачивания на поверхности пяти напечатанных образцов из полимера ABS с различными модельными рисунками 3D-печати.

Измерения краевых углов смачивания капель воды на поверхности образцов проводились в шести точках для каждого образца, которые затем усреднялись с точностью до одного градуса. В табл. 3 приведены средние значения краевых углов смачивания для пяти напечатанных образцов.

Сравнительный анализ величин краевых углов смачивания поверхности образцов в табл. 3 и на рис. 8 показывает, что средние значения краевых углов смачивания всех напечатанных образцов изменяются в пределах $\varphi = 59–67^\circ$. Большое отклонение всех средних значений углов смачивания в сторону меньших величин по отношению к прямому углу 90° показывает, что поверхности всех пяти напечатанных образцов из сополимера ABS с различными рисунками являются гидрофильными.

При этом образец 1_Hilbert с наиболее сложной геометрией модельного рисунка и наиболее искаженной морфологией показывает наиболь-

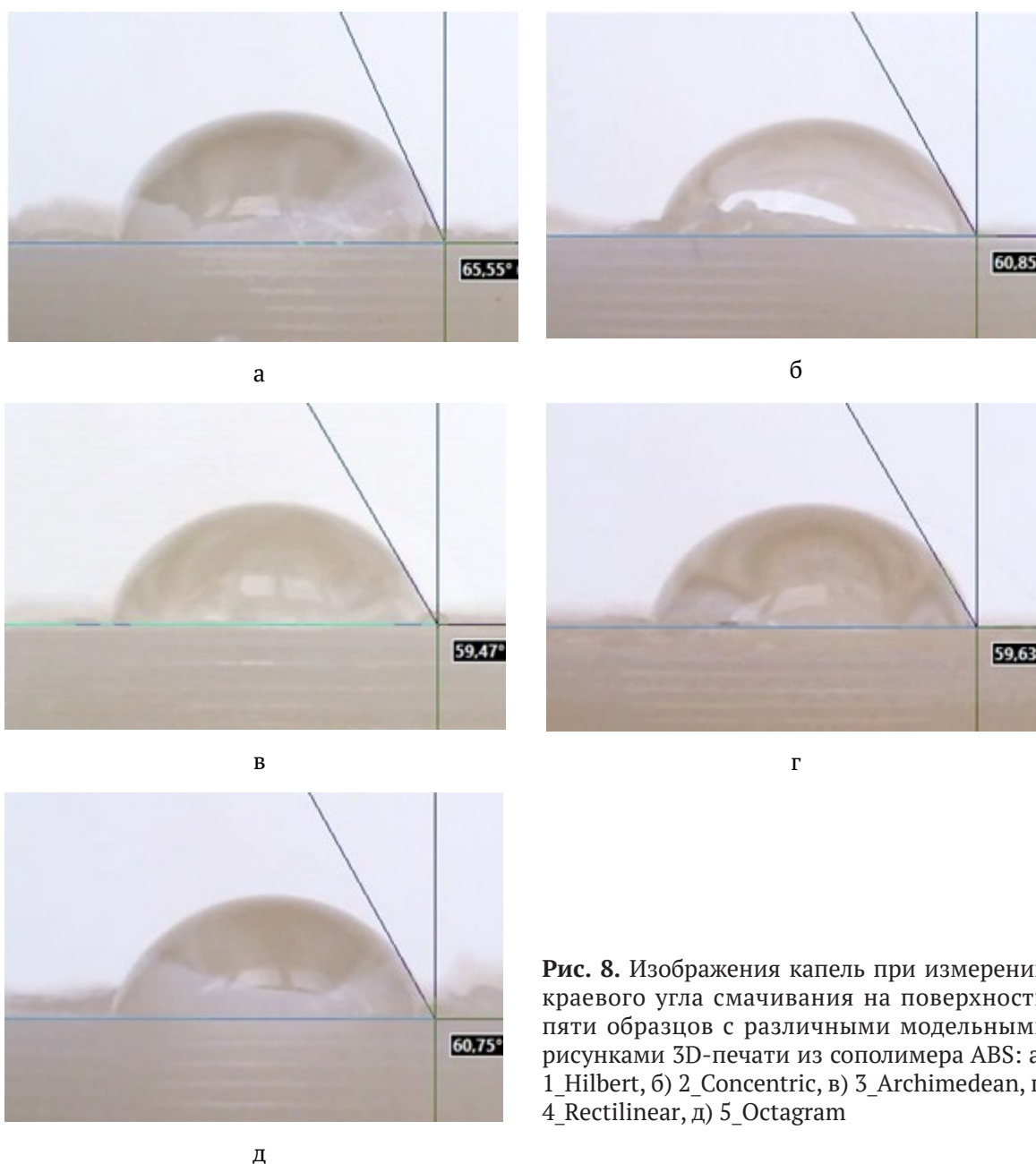


Рис. 8. Изображения капле при измерении краевого угла смачивания на поверхности пяти образцов с различными модельными рисунками 3D-печати из сополимера ABS: а) 1_Hilbert, б) 2_Concentric, в) 3_Archimedean, г) 4_Rectilinear, д) 5_Octagram

Таблица 3. Средние значения величины краевых углов смачивания (φ°) на поверхности образцов, напечатанных из ABS с разными модельными рисунками 3D-печати

Номер образца и тип рисунка	Средние значения краевых углов смачивания φ°
1_Hilbert	67
2_Concentric	60
3_Archimedean	63
4_Rectilinear	59
5_Octagram	59

шее среднее значение краевого угла смачивания $\varphi = 67^\circ$, т. е. является менее гидрофильным по сравнению с другими. Четыре образца с другими рисунками, микрофотографии поверхности которых на рис. 5 отражают геометрию их модельных рисунков в менее искаженной степени, имеют близкие значения краевых углов смачивания около $\varphi \approx 60^\circ$.

Таким образом, можно увидеть некоторое влияние наиболее сложной геометрии модельного рисунка 1_Hilbert при 3D-печати образца, проявляемой в искаженной морфологии поверхности на рис. 5, также и на смачиваемость

его поверхности в сторону уменьшения гидрофильности (табл. 3).

В напечатанных образцах с теми же модельными рисунками из другого термопластичного полимера полилактида PLA мы ранее обнаружили [14], что образец с той же геометрией модельного рисунка 1_Hilbert также показывает наибольшее значение краевого угла смачивания $\varphi = 59^\circ$ по сравнению с другими образцами ($\varphi = 50\text{--}55^\circ$). А поскольку смачиваемость поверхности твердого тела является проявлением межмолекулярных взаимодействий на границе соприкосновения жидкости с поверхностью твердого тела, то следует предположить, что одним из механизмов такого взаимодействия может быть участие полярных групп полимера ABS в образовании на поверхности всех пяти образцов водородных связей с молекулами воды, приводящему к значительному понижению краевых углов смачивания относительно 90° и гидрофильности всех напечатанных из ABS образцов. При этом образец 1_Hilbert с наиболее сложной геометрией модельного рисунка, наиболее искаженной морфологией и дефектами поверхности, показывает наибольшее среднее значение краевого угла смачивания ($\varphi = 67^\circ$), т. е. является менее гидрофильным ввиду наибольших трудностей в образовании на его поверхности водородных связей с молекулами воды.

4. Заключение

Полученные результаты при исследовании влияния процесса 3D-печати на микроструктурные и гидрофильные свойства образцов сополимера ABS, полученных путем последовательного наложения слоев сополимера способом FDM на 3D-принтере Hercules Original с пятью различными модельными рисунками, показали:

– Все пять образцов, напечатанных с различными рисунками 3D-печати из аморфной полимерной нити Filament ABS, сохраняют исходное аморфное состояние нитевидного образца.

– Сравнительный анализ формы и относительной интенсивности дифрактограмм образцов из ABS с данными РФА двух других полимеров, PETG и PLA, указывает на наибольшую устойчивость аморфной микроструктуры исследуемого сополимера ABS по сравнению с двумя другими полимерами к тепловым и механическим воздействиям в процессе 3D-печати.

– Внутримолекулярные химические связи ABS также не подвержены механическим и тепловым воздействиям процесса 3D-печати, и поэтому волновые числа и относительные интенсивно-

сти полос ИК-спектров всех пяти напечатанных образцов с различными модельными рисунками имеют близкие значения, которые совпадают в пределах точности измерения с соответствующими значениями основных полос поглощения исходной нити ABS и литературными данными.

– Средние значения краевых углов смачивания поверхности напечатанных образцов из сополимера ABS с пятью различными модельными рисунками изменяются в пределах $\varphi = 59\text{--}67^\circ$, значительно меньших прямого угла, и поэтому поверхности всех напечатанных образцов являются гидрофильными.

– Напечатанный образец с наиболее сложной геометрией модельного рисунка 1_Hilbert, наиболее искаженной морфологией и дефектами поверхности показывает наибольшее значение угла смачивания ($\varphi = 67^\circ$), превосходящее на 10 % соответствующие значения в образцах с другими модельными рисунками ($\varphi \approx 60^\circ$), и имеет менее гидрофильную поверхность в результате возможного уменьшения на его более дефектной поверхности водородных связей с молекулами воды.

Таким образом, полученные результаты показывают, что тепловые и механические воздействия 3D-печати в исследуемом режиме экструзии не вызывают заметной ориентации полимерных цепей исходного аморфного сополимера ABS, не разрушают его внутримолекулярные химические связи, и поверхность напечатанных образцов с пятью различными модельными рисунками является гидрофильной.

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. Kumar R. M., Rajini N. T., Kumar S. M., Mayandi K., Siengchin S., Ismail S. O. Thermal and structural characterization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer blended with polytetrafluoroethylene (PTFE) particulate composite. *Materials Research Express*. 2019;6(8): 085330. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab250f>

2. Peters E. N. *Plastics: thermoplastics, thermosets, and elastomers*. Handbook of Materials Selection. Kutz M. (ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2002. p. 363–365. <https://doi.org/10.1002/9780470172551.ch11>

3. Kutnjak-Mravlinčić S., Sutlović A., Glogar M. I., Ercegović Ražić S., Godec D. Innovative development of batch dyed 3D printed acrylonitrile-butadiene-styrene objects. *Molecules*. 2021;26: 6637. <https://doi.org/10.3390/molecules26216637>
4. Kulich D. M., Gaggari S. K., Lowry V., Stepien R. Acrylonitrile-butadiene-styrene polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons; 2001. p. 174–201. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst011>
5. Мухамедьянов Э. Р., Орлова Н. Ю. Токсичность не инженерных пластиков при экструзии. *Сборник научных трудов всероссийской научно-практической конференции. 22–23 декабря 2020 г.* М.: НИЯУ МИФИ; Снежинск: СФТИ НИЯУ МИФИ; 2020: 56–59.
6. Harper C. A. *Handbook of plastic and elastomers*. New York: McGraw-Hill; 1997. p. 1–62. ISBN 0070266816
7. Rutkowski J. V., Levin B. C. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): pyrolysis and combustion products and their toxicity- a review of the literature. *Fire and Materials*. 1986;10(3-4): 93–105. <https://doi.org/10.1002/fam.810100303>
8. Steeman P. A., Meier R. J. The structure of styrene-acrylonitrile-butadiene polymer studied by 2D-i.r. spectroscopy. *Polymers*. 1997;38(21): 5435–5462. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(97\)00074-8](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(97)00074-8)
9. Bandeira L. C., Campos B. M., Ciuffi K. J., ... Maia I. A. Calcium phosphate coatings by sol-gel on acrylonitrile-butadiene-styrene substrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2017;28(6): 943–949. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160244>
10. Boricha A. G., Murthy Z. V. P. Acrylonitrile-butadiene-styrene/chitosan blend membranes: preparation, characterization and performance for the separation of heavy metals. *Journal of Membrane Science*. 2009;339(1): 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.057>
11. Desrousseaux C., Cuffe R., Aumeran C., ... Sautou V. Fabrication of acrylonitrile-butadiene-styrene nanostructures with anodic alumina oxide templates, characterization and biofilm development test for staphylococcus epidermidis. *PLOS ONE*. 2015;10(8): e0135632. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135632>
12. Neher B., Gafur Md. A., Al-Mansur M. A., Bhuiyan Md. M. R., Qadir Md. R., Ahmed F. Investigation of the surface morphology and structural characterization of palm fiber reinforced acrylonitrile butadiene styrene (PF-ABS) composites. *Materials Sciences and Applications*. 2014;5: 378–386. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.56043>
13. Леньшин А. С., Фролова В. Е., Ивков С. А., Домашевская Э. П. Микроструктурные и гидрофильные свойства образцов полимера полиэтилентерефталат-гликоля с различными рисунками 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 78–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11810>
14. Lenshin A. S., Frolova V. E., Kannykin S. V., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of polylactide polymer samples with various 3D printing patterns. *Polymers*. 2024;16: 1281. <https://doi.org/10.3390/polym16091281>
15. Ошмян В. Г., Тиман С. А., Шамаев М. Ю. Моделирование влияния структуры аморфно-кристаллического полимера на деформационные свойства. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003;45(10): 1699–1706. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17258689>
16. Гремлик Г. У. *Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений*. Брукер. Оптик.; 2002. 94 с.
17. Hollas J. M. *Modern Spectroscopy. Fourth Edition*. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.; 2004. 452 p.
18. Tolstoy V. P., Chernyshova I. V., Skryshevsky V. A. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2003. 739 p. <https://doi.org/10.1002/047123432x>
19. Киселев М. Г., Савич В. В., Павич Т. П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. *Вестник БНТУ*. 2006;1: 38–41. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21398120>
20. Елесина В. В. *Краевой угол смачивания. Методические рекомендации*. Издательство Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова. 2019; 22 с.
21. Павлов И. Н., Ринкевичюс Б. С., Толкачев А. В. Установка для визуализации испарения капли жидкости методом нарушенного полного внутреннего отражения лазерного пучка. *Приборы и техника эксперимента*. 2013;2: 130–135. <https://doi.org/10.7868/S0032816213020134>

Информация об авторах

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

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

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

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

Макагонов Владимир Анатольевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4024-4064>

vlad_makagonov@mail.ru

Пелагина Александра Константиновна, аспирант кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2597-3602>
pisliaruk@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор-консультант 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 12.08.2025; одобрена после рецензирования 17.09.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 537.226

Научная специальность ВАК – 1.4.15 Химия твердого тела
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13591>

Влияние ионов Sr^{2+} на газочувствительные свойства LaCrO_3 и GdCrO_3

Я. М. Немых¹✉, В. Ф. Кострюков¹, И. Н. Горбунов¹, Е. В. Томина^{1,2}

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

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова»,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В работе исследованы тонкие пленки полученные из нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15), синтезированных измененным цитратным методом.

Экспериментальная часть: Проведён анализ фазового состава пленок, структуры и газочувствительных свойств в присутствии угарного газа. Допирование ионами Sr^{2+} приводит к росту дефектности наночастиц, за счет образования вакансий в кислородной подрешетке. Данное явление благоприятно сказывается на их газочувствительных свойствах.

Выводы: Установлено, что образцы состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$ демонстрируют наибольший сенсорный отклик при 180 °С, 2.26 и 1.78 соответственно. Полученные результаты подтверждают перспективность использования этих материалов в качестве газовых сенсоров.

Ключевые слова: нанопорошки, перовскиты, газочувствительные свойства, метод Печини, LaCrO_3 , GdCrO_3 , допирование Sr^{2+}

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

Для цитирования: Немых Я. М., Кострюков В. Ф., Горбунов И. Н., Томина Е. В. Влияние ионов Sr^{2+} на газочувствительные свойства LaCrO_3 и GdCrO_3 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 81–91. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13591>

For citation: Nemykh Y. M., Kostjukov V. F., Gorbunov I. N., Tomina E. V. Effect of Sr^{2+} ions on the gas-sensitive properties of LaCrO_3 and GdCrO_3 . *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 81–91. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13591>

✉ Немых Яромир Максимович, e-mail: yaromir0202@gmail.com

© Немых Я. М., Кострюков В. Ф., Горбунов И. Н., Томина Е. В., 2026



1. Введение

С 1980-х годов активно изучаются газовые сенсоры на основе металлооксидов, например SnO_2 , которые широко применяются в промышленности. Однако традиционные металлооксидные сенсоры не способны покрыть весь спектр задач современной промышленности, что стимулирует поиск новых материалов [2]. Одной из категорий таких материалов являются соединения со структурой перовскита. Газочувствительные материалы со структурой перовскита по сравнению с бинарными оксидами имеют несколько преимуществ: большие значения чувствительности, селективности, величины сенсорного сигнала. Синтез можно проводить при сравнительно низких температурах. Их газочувствительными свойствами можно достаточно легко и в широких пределах управлять, меняя как состав самого материала, так и природу и концентрацию допанта. При этом допирование может осуществляться в две позиции, а не в одну как у простых оксидов. Данная особенность перовскитоподобных соединений позволяет им содержать катионные и кислородные вакансии [3], наделяя данные соединения переменными электрическими и окислительно-восстановительными свойствами, которые оказывают решающее влияние на газочувствительные свойства [4]. Допирование позволяет изменять электрические и сенсорные характеристики материала, делая его более селективным.

Газовые сенсоры на основе перовскитов обеспечивают надёжное определение вредных газов в окружающей среде. Такие сенсоры могут работать в широком диапазоне температур и демонстрируют селективность к различным газам, таким как CO , NH_3 , NO_2 и др. При этом максимальные величины сенсорного сигнала наблюдаются при более низких температурах. Снижение в сравнении с оксидами олова и цинка составляет до $100^\circ C$. Эти материалы перспективны для создания сенсоров с низким энергопотреблением. Основными механизмами чувствительности являются хемосорбция и каталитические процессы, протекающие на поверхности оксидных материалов [5, 6].

Существуют различные виды газовых сенсоров на основе перовскитоподобных материалов, такие как ферриты, кобальтиты, станниты, манганиты и прочие сложные оксиды.

Ферриты представляют собой оксидные соединения с общей формулой $AFeO_3$, где A – редкоземельный элемент. Они демонстрируют высо-

кую чувствительность к различным газам, особенно к углеводородам и CO . Среди ферритов наибольший интерес представляют $LaFeO_3$ и $YFeO_3$, которые успешно применяются в детектировании сжиженных нефтяных газов [7].

Кобальтиты, такие как $LaCoO_3$, обладают высокой каталитической активностью и проявляют чувствительность к спиртам, CO и H_2 . Допирование оксидами, такими как ZnO , улучшает их сенсорные характеристики, снижая рабочую температуру детектирования. Благодаря высокой термической устойчивости кобальтиты являются перспективными материалами для применения в газочувствительных сенсорах, работающих при повышенных температурах [8].

Станниты, представленные соединениями $BaSnO_3$ и $ZnSnO_3$, проявляют чувствительность к NO_2 и n -пропанолу. Они обладают хорошей селективностью и стабильностью, что делает их востребованными для мониторинга промышленных выбросов и качества воздуха в помещениях. Высокая рабочая температура сенсоров на основе станнитов (до $900^\circ C$) ограничивает их применение, однако активные исследования направлены на снижение этих температур путём модификации структуры и морфологии материала [9, 10].

Манганиты, такие как $YMnO_3$, демонстрируют повышенную чувствительность к сероводороду (H_2S) и аммиаку (NH_3). Они обладают стабильной структурой и могут работать при относительно низких температурах (около $100^\circ C$). Исследования показывают, что варьирование состава манганитов позволяет управлять их сенсорными характеристиками, что открывает перспективы их применения в экологическом мониторинге и промышленной безопасности [11].

Ещё одной перспективной группой материалов являются хромиты редкоземельных элементов, например, $LaCrO_3$ [12] и $GdCrO_3$, исследуемые в нашей лаборатории [13]. Они демонстрируют устойчивость к высоким температурам, что делает их перспективными для сенсорных применений. Анализ литературы показывает, что допирование хромитов может изменять их электронные и поверхностные свойства. В работе [14] продемонстрирован широкий спектр возможностей модификации $LaCrO_3$ для изменения его физических свойств, а в работе [15] авторы обнаружили, что механизм электропроводности $GdCrO_3$ описывается моделью прыжковой проводимости Мотта с переменной длиной прыжка.

Таким образом, целью данной работы является исследование газочувствительных свойств хромитов лантана и гадолиния, допированных ионами Sr^{2+} . В работе проведён синтез и комплексный анализ состава, структуры и сенсорного отклика $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) на наличие угарного газа в атмосфере. Выбор концентраций ионов стронция обусловлен, с одной стороны, необходимостью достаточно значительного воздействия на целевые характеристики, а, с другой стороны, необходимостью формирования однофазного материала.

2. Экспериментальная часть

Синтез нанопорошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) проводился модифицированным цитратным методом [16]. Данный метод основан на комплексообразовании катионов с лимонной кислотой с последующим термическим разложением. В качестве исходных веществ использовали нитраты лантана, гадолиния, стронция и хрома, лимонную кислоту и гидроксид аммония

Сначала рассчитанные количества нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) (или $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) растворяли в дистиллированной воде с постоянным перемешиванием. Полученный раствор прокипятили до образования золя, после чего по каплям приливали раствор аммиака до установления pH 7–8. В ходе осаждения образовывался гель. Полученный гель остудили до комнатной температуры, после чего, при постоянном перемешивании, в систему добавляли лимонную кислоту в стехиометрическом соотношении 3:1 по отношению к количеству катионов металлов.

Раствор подвергали нагреванию до полного испарения воды и образования гелеобразного осадка. Полученный гель прокалили при 300–350 °C для удаления органических соединений. Окончательное формирование нанопорошков достигалось термической обработкой в муфельной печи при 700 °C в течение 4 часов.

Полученные нанопорошки диспергировали в этиловом спирте с добавлением в качестве ПАВ бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) до образования пасты, а затем методом spin-coating (установка SpinNXG-P1H) были нанесены на токопроводящий элемент (кремниевую пластину) и отожжены в течение 1 часа при температуре 100 °C. Режим нанесения (сначала 1 минута – 2000 об/мин, затем 20 минут – 5000 об/

мин) определялся по калибровочным зависимостям и обеспечивал фиксированную толщину 150 ± 7 нм [17, 18].

3. Исследование состава и структуры

Рентгенофазовый анализ

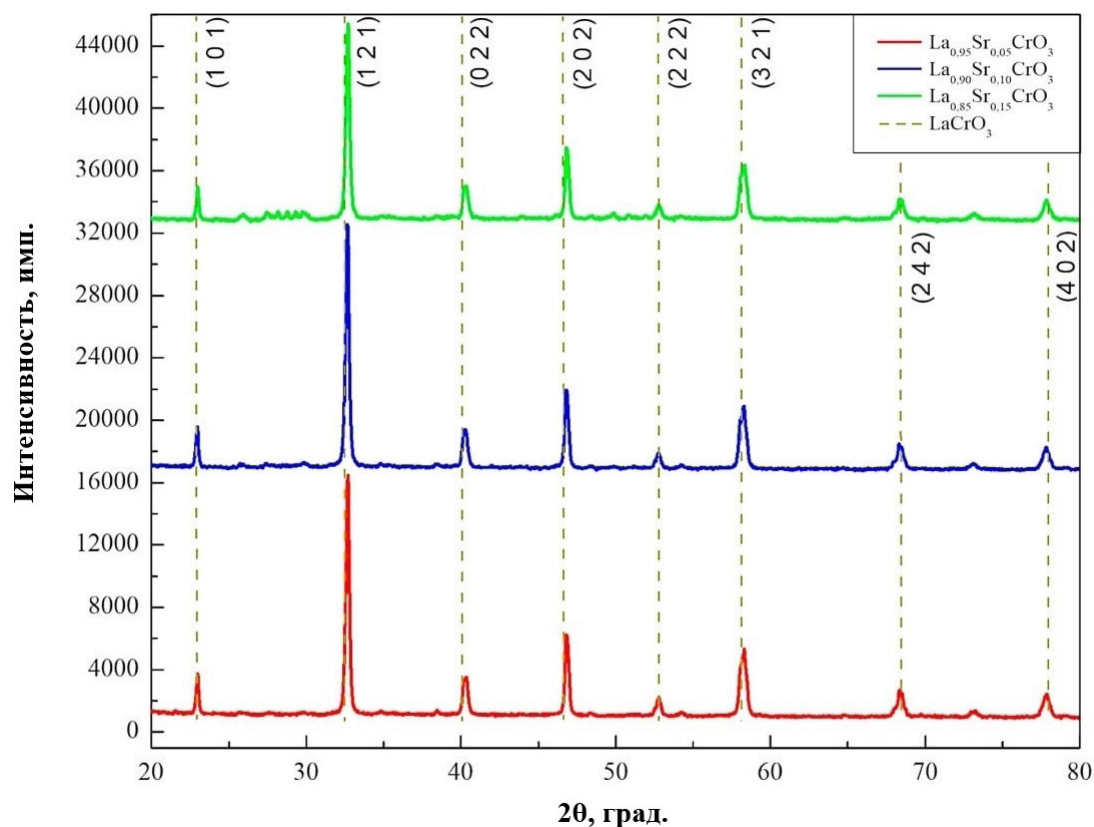
Фазовый состав серий образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) был выполнен на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). При рассмотрении рентгеновских дифрактограмм полученных образцов (рис. 1) выявлено, что все пики на графиках зависимости интенсивности от угла 2θ соответствуют структуре перовскита, что подтверждается сравнением с базами рентгеновских дифрактограмм [19].

При подробном рассмотрении дифрактограмм наблюдается смещение пиков допированных образцов (табл. 1, 2) относительно недопированных, что указывает на изменение параметров решетки из-за встроившихся в нее ионов стронция.

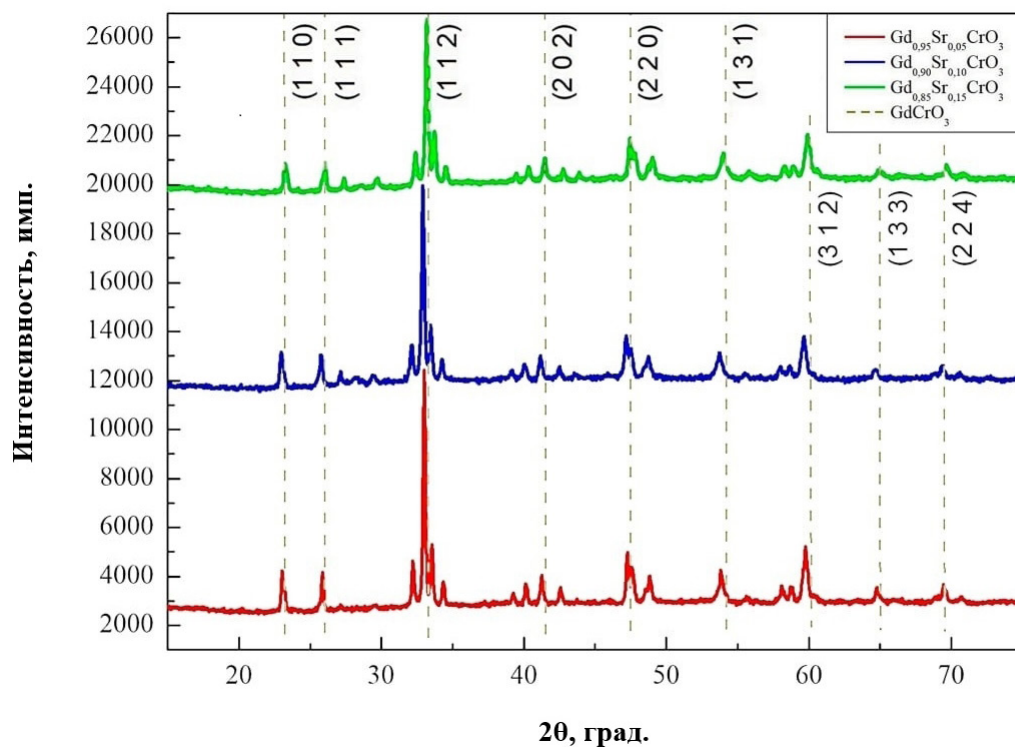
Смещение пиков допированного хромита лантана в большую сторону составило порядка 0.06, 0.03 и 0.04 град. для 5 ат. %, 10 ат. % и 15 ат. % стронция соответственно. Это объясняется тем, что ионный радиус Sr (1.16 Å) меньше ионного радиуса La (1.5 Å), что приводит к сжатию кристаллической решетки [20].

Смещение пиков допированного хромита гадолиния в меньшую сторону составило порядка 0.02, 0.03 и 0.03 град. для 5 ат. %, 10 ат. % и 15 ат. % стронция соответственно. Это объясняется тем, что ионный радиус Sr (1.16 Å), больше ионного радиуса Gd (0.98 Å), что приводит к увеличению межплоскостных расстояний [20].

На основании полученных данных был рассчитан объем элементарных ячеек синтезированных образцов при отсутствии и наличии допирования. Для незамещенного хромита лантана объем элементарной ячейки составил 234.34 (Å)³, а для хромита гадолиния 222.95 (Å)³. Табличные значения $234, 46$ и 223.71 (Å)³ соответственно (рассчитаны на основе данных [19]). Допирование ионами стронция приводит к изменению объема элементарной ячейки. Для допированного 10 ат. % Sr хромита лантана объем элементарной ячейки 233.74 (Å)³, а для допированного 10 ат. % Sr хромита гадолиния – 223.57 (Å)³. Полученные результаты, с одной стороны, находятся в хорошем соответствии с табличными значениями, а, с другой стороны, показывают закономерное изменения объема



а



б

Рис. 1. Сравнение рентгеновских дифрактограмм допированных нанопорошков La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (а) и Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (б) с образцами без допирования

Таблица 1. Значение 2θ для серий образцов La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0.05, 0.10 и 0.15) относительно незамещенного LaCrO₃

Образец	Значение 2θ для незамещенного образца / значение 2θ для допированного образца							
	(101)	(121)	(022)	(202)	(222)	(321)	(242)	(402)
La _{0.95} Sr _{0.05} CrO _{3-δ}	22.90 / 22.96	32.60 / 32.72	40.12 / 40.10	46.76 / 46.82	52.68 / 52.72	58.26 / 58.32	68.30 / 68.36	77.72 / 77.82
La _{0.9} Sr _{0.1} CrO _{3-δ}	22.90 / 22.92	32.60 / 32.64	40.12 / 40.14	46.76 / 46.80	52.68 / 52.72	58.26 / 58.28	68.30 / 68.32	77.72 / 77.76
La _{0.85} Sr _{0.15} CrO _{3-δ}	22.90 / 22.96	32.60 / 32.66	40.12 / 40.16	46.76 / 46.82	52.68 / 52.74	58.26 / 58.24	68.30 / 68.34	77.72 / 77.80

Таблица 2. Значение 2θ для серий образцов Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0.05, 0.10 и 0.15) относительно незамещенного GdCrO₃

Образец	Значение 2θ для незамещенного образца / значение 2θ для допированного образца							
	(110)	(111)	(112)	(202)	(220)	(131)	(312)	(133)
Gd _{0.95} Sr _{0.05} CrO _{3-δ}	23.24 / 23.26	26.04 / 26.02	33.20 / 33.16	41.46 / 41.42	47.46 / 47.44	54.00 / 53.98	59.92 / 59.92	64.98 / 64.96
Gd _{0.9} Sr _{0.1} CrO _{3-δ}	23.24 / 23.26	26.04 / 26.02	33.20 / 33.16	41.46 / 41.42	47.46 / 47.42	54.00 / 53.94	59.92 / 59.88	64.98 / 64.90
Gd _{0.85} Sr _{0.15} CrO _{3-δ}	23.24 / 23.26	26.04 / 26.02	33.20 / 33.16	41.46 / 41.42	47.46 / 47.42	54.00 / 53.96	59.92 / 59.88	64.98 / 64.92

элементарных ячеек при замене в процессе допирования исходных катионов на катион меньшего, в первом случае, и большего, во втором случае, радиуса.

Локальный рентгеноспектральный микроанализ

Анализ элементного состава порошков был проведен на растровом электронном микроскопе JEOL-6510LV с системой энергодисперсион-

ного микроанализа Bruker. Результаты исследования представлены в табл. 3 и 4. Данный метод не способен оценивать содержание кислорода [21], поэтому в результатах анализа представлено только содержание катионов. Помимо непосредственно экспериментальных данных в табл. 3 и 4 добавлен столбец, показывающий соотношение в образцах катионов и характеризующий близость состава полученных образцов к заданному при синтезе.

Таблица 3. Результат анализа элементного состава нанопорошков недопированного хромита лантана и хромита лантана допированного стронцием

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %			
	La	Sr	Cr	[Sr]/([Sr]+[La])
LaCrO ₃	19.4	–	20.6	–
La _{0.95} Sr _{0.05} CrO _{3-δ}	19.54	0.99	20.61	0.48
La _{0.9} Sr _{0.1} CrO _{3-δ}	18.92	1.98	20.66	0.95
La _{0.85} Sr _{0.15} CrO _{3-δ}	18.03	3.02	20.73	0.14

Таблица 4. Результаты анализа элементного состава нанопорошков недопированного хромита гадолиния и хромита гадолиния допированного стронцием

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %			
	Gd	Sr	Cr	[Sr]/([Sr]+[Gd])
GdCrO ₃	23.9	–	24.2	–
Gd _{0.95} Sr _{0.05} CrO _{3-δ}	19.42	0.91	21.06	0.045
Gd _{0.9} Sr _{0.1} CrO _{3-δ}	19.03	1.86	21.03	0.089
Gd _{0.85} Sr _{0.15} CrO _{3-δ}	18.23	2.89	21.22	0.137

Обе серии образцов показали достаточно близкое соответствие к требуемому стехиометрическому соотношению. При этом, согласно результатам ЛРСМА, выявлено, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) стронций вошел в большее количество, что связано с более простым замещением крупного иона La^{3+} (ионный радиус 1.5 \AA) на ион Sr^{2+} (ионный радиус 1.04 \AA) меньшего размера. В систему $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) стронций вошел в меньшем количестве, так как ионный радиус Gd 0.96 \AA [20].

При этом, несмотря на то, что содержание кислорода экспериментально не установлено, можно предположить, что в синтезированных образцах будет наблюдаться некоторый его недостаток, связанный с образованием вакансий в подрешетке кислорода, возникающих вследствие необходимости компенсации положительного заряда при легировании двухзарядными катионами стронция.

4. Исследование размера частиц

Просвечивающая электронная микроскопия

В работе полученные порошки исследовали на просвечивавшем электронном микроскопе ZEISS Libra 120. Пробоподготовка проходила следующим образом. В стакан наливали 5 мл дистиллированной воды, добавляли 0.15 г желатина, 1 мг исследуемого образца и ставили на магнитную подогреваемую мешалку. Мешалка использовалась для более равномерного распределения наночастиц в приготовленной взвеси. Далее с помощью медной сетки с углеродной репликой подламливали объекты и вставляли в объектодержатель. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Согласно данным ПЭМ размер частиц колеблется в пределах от 25 до 35 нм. Зависимости размера частиц при переходе от незамещенных хромитов к допированным не установлено.

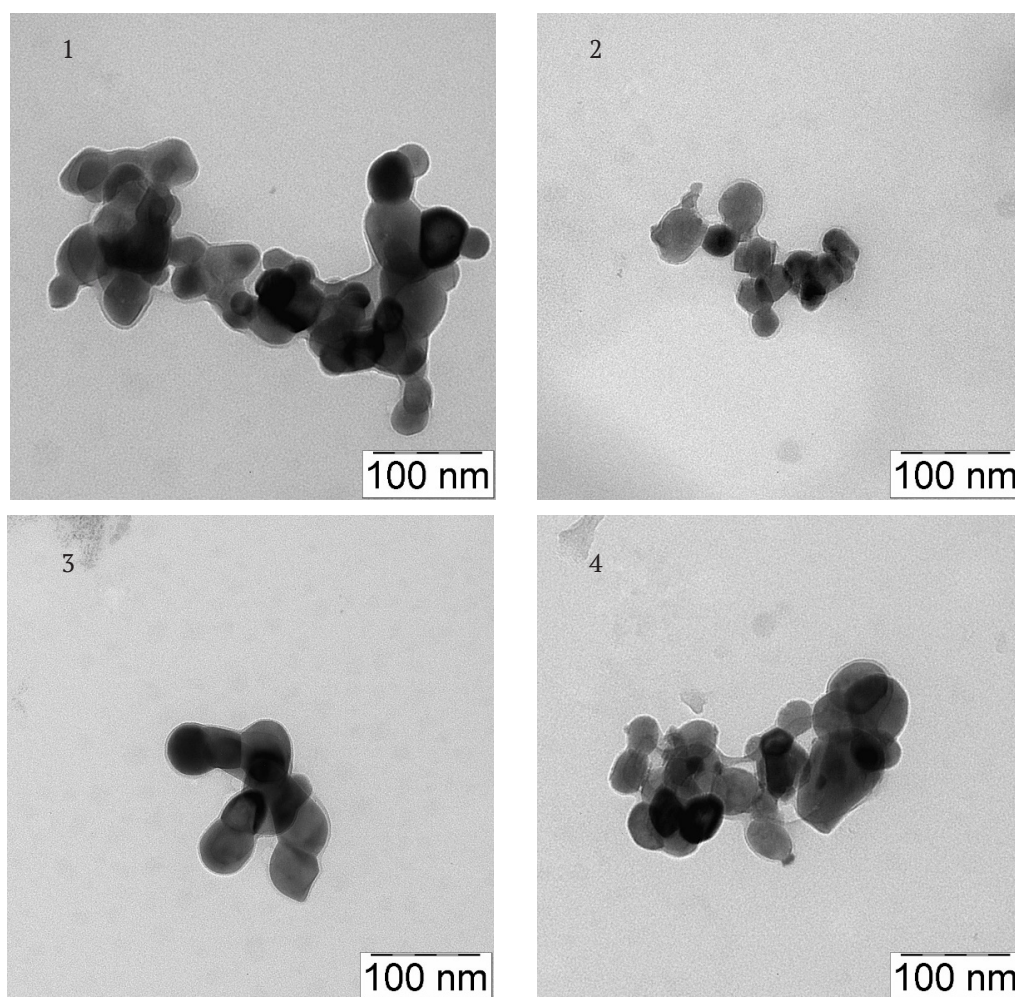


Рис. 2. ПЭМ изображения наночастиц: 1 – LaCrO_3 ; 2 – $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$; 3 – GdCrO_3 ; 4 – $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_{3-\delta}$

5. Исследование газочувствительных свойств

Четырехзондовым методом Ван-дер-Пау было измерено удельное поверхностное сопротивление пленок, изготовленных из нанопорошков систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1). Методика была аналогичной, описанной в работах [22, 23]. Исследования проводились на воздухе (рис. 3) и в присутствии угарного газа (рис. 4). Измерения проводились 3 раза для каждого из образцов. Концентрация газа составляла 50 ppm, а температурный диапазон исследования 20–400 °C. Требуемая концентрация угарного газа достигалась путем разбавления аттестованной газовой смеси сухим синтетическим воздухом. Измерения про-

водились в стационарной системе (замкнутая камера объемом 50 мл). Перед каждым новым экспериментом система продувалась синтетическим воздухом.

Результаты измерения удельного сопротивления допированных образцов сравнивали с удельным сопротивлением незамещенных LaCrO_3 и GdCrO_3 .

В процессе измерения происходит адсорбция анализируемого газа восстановителя, в ходе которой свободные электроны адсорбирующегося газа переходят на поверхность сенсора, повышая число подвижных зарядов и снижая температуру начала резкого изменения сопротивления. Данное явление подтверждает, что полученные хромиты являются полупроводниками.

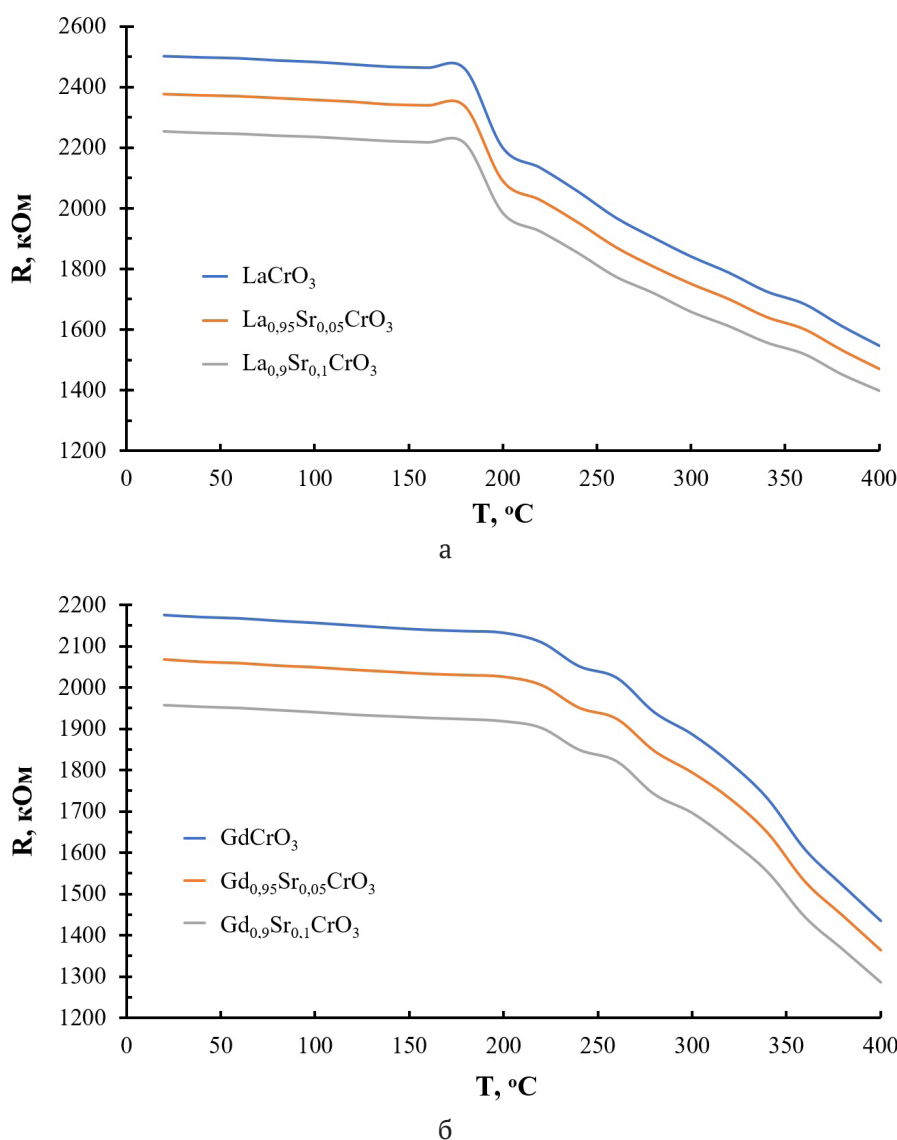


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1) (а) и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1) (б) от температуры на воздухе

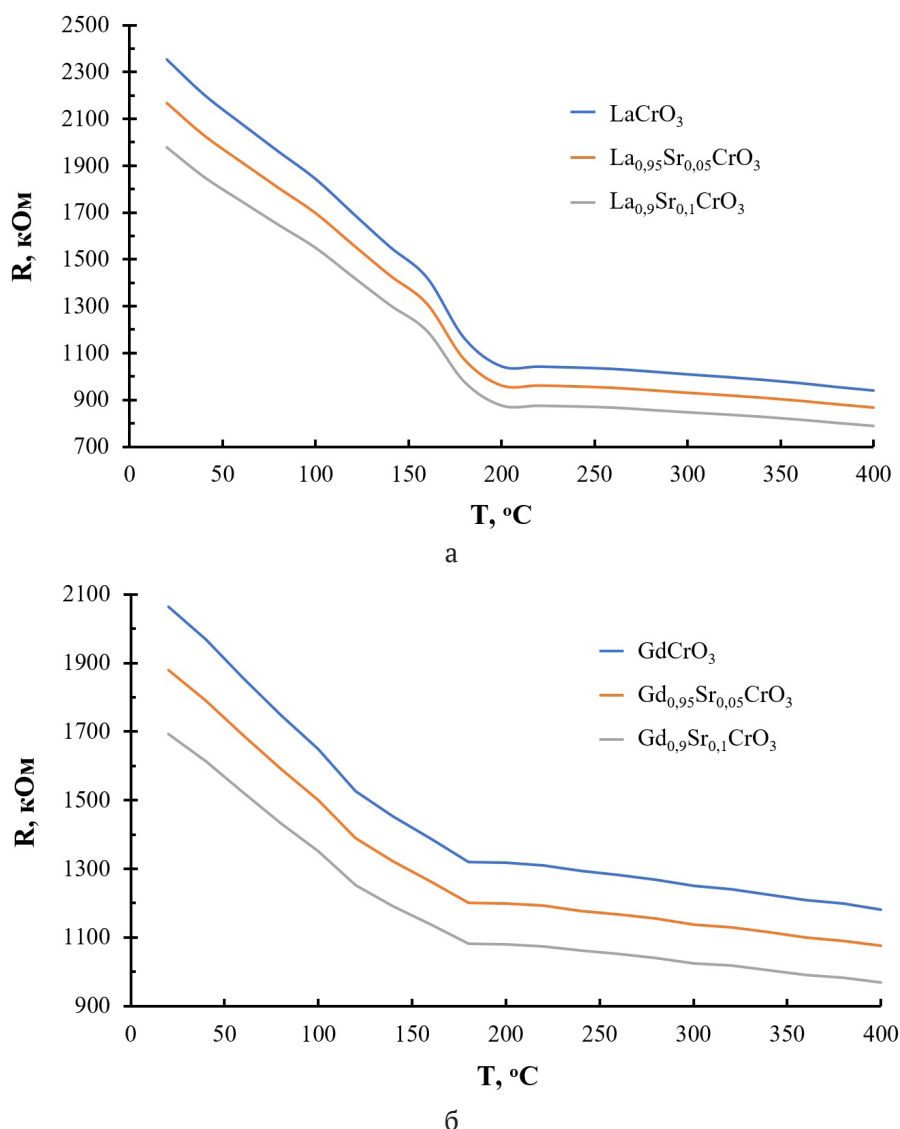


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления тонких пленок La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) (а) и Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) (б) в присутствии в атмосфере угарного газа (50 ppm)

Внедрение ионов стронция в кристаллическую решетку хромита лантана и хромита гадолиния снижает их удельное сопротивление. Это объясняется ионным строением кристалла: появление нескомпенсированных зарядов в ходе замещения La³⁺ или Gd³⁺ на Sr²⁺ способствует формированию кислородных вакансий, которые приводят к уменьшению удельного сопротивления, что указывает на n-тип проводимости в хромитах лантана и гадолиния.

Согласно результатам измерения удельного сопротивления хромитов гадолиния и лантана сопротивление первого ниже. Это объясняется большим количеством кислородных вакансий в образцах систем Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1), обнаруженных методом ЛРСМА.

На основании полученных значений удельного сопротивления образцов был рассчитан сенсорный отклик с использованием формулы $S_T = R_B/R_T$, где S_T – газочувствительный отклик, R_B – удельное поверхностное сопротивление пленок на воздухе, R_T – удельное поверхностное сопротивление пленок в присутствии газа-восстановителя [24]; построены зависимости сенсорного отклика от температуры (рис. 5).

Согласно полученным данным, незамещенный и допированный стронцием хромит лантана проявляет наиболее сильный сенсорный отклик при на угарный газ (CO) при 180 °C. Незамещенный и допированный хромит гадолиния при аналогичных температурах также показывает пиковое значение сенсорного откли-

ка, однако значение сенсорного отклика ниже, чем у образцов хромита лантана. Сравнение сенсорных откликов допированных образцов с незамещенными образцами показало, что внедрение стронция в системы позволило усилить сенсорный отклик, а повышение концентрации внедряемого стронция способствует усилению отклика.

Из рис. 5а следует, что для систем La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) при температуре 180 °С сенсорный отклик в присутствии угарного газа (концентрация 50 ppm) составил 2.11, 2.18 и 2.26 соответственно. Сам график имеет четкий максимум, что указывает на точность работы газового сенсора. Для систем Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) (рис. 5б) сенсорный отклик в аналогичных

условиях составил 1.62, 1.69 и 1.78 соответственно, что слабее отклика хромитов лантана. График в пике имеет схожие значения при 180 и 200 °С.

Высокое значение сенсорного отклика хромитов лантана обуславливается его высоким удельным сопротивлением, так как в ходе адсорбции газа восстановителя на поверхности пленки, в системе увеличивается число носителей зарядов, что приводит к резкому изменению удельного сопротивления.

6. Выводы

Синтез нанопорошков La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} и Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} методом Печини позволил получить материалы с высокой степенью однородности и контролируемым размером частиц. Про-

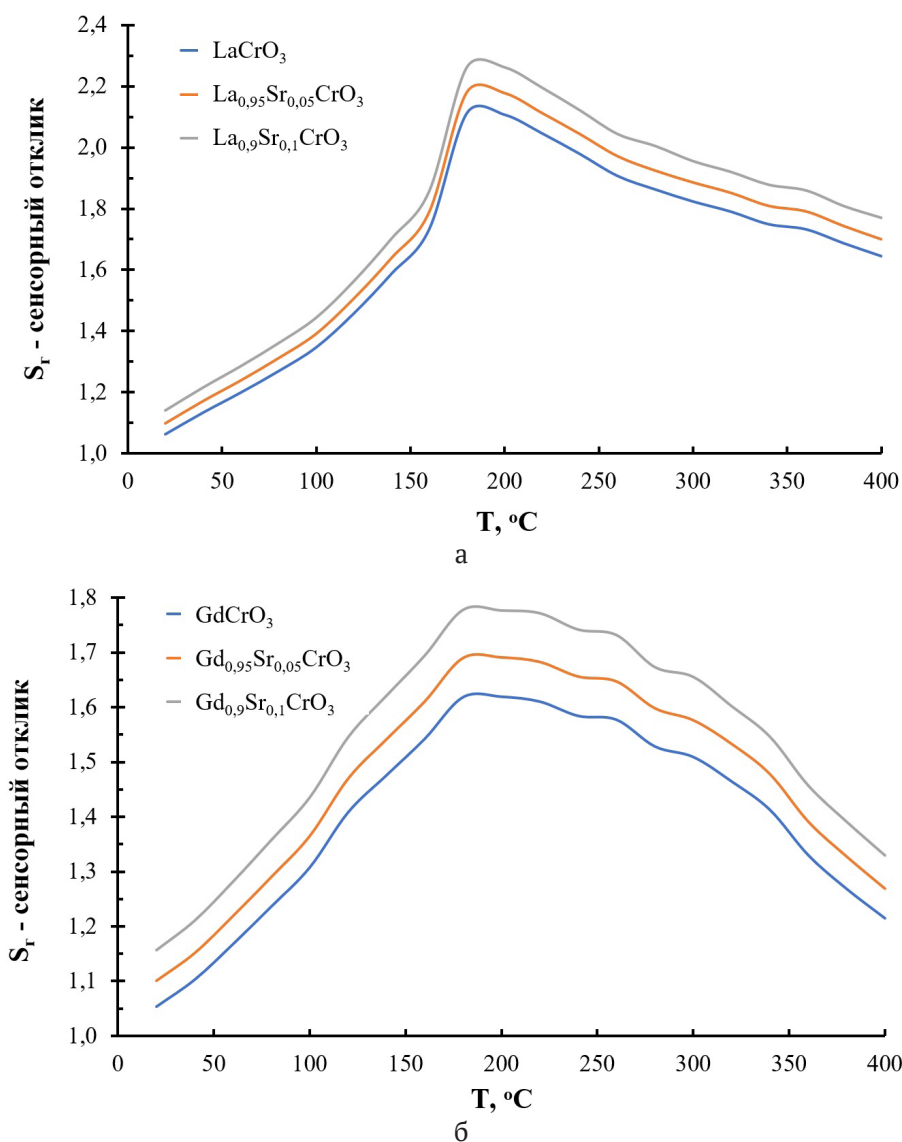


Рис. 5. Зависимость сенсорного отклика на угарный газ (50 ppm) от температуры для тонких пленок La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) (а) и Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (x = 0, 0.05 и 0.1) (б)

ведённый рентгенофазовый анализ подтвердил наличие перовскитоподобной структуры синтезированных соединений и выявил влияние допирования ионами Sr²⁺ на параметры кристаллической решётки. Встраивание допанта проявляется в изменении межплоскостных расстояний, связанных с разностью ионных радиусов замещаемого элемента и допанта. Допирование стронцием привело к увеличению концентрации кислородных вакансий, что положительно сказалось на сенсорных характеристиках материалов. Исследования газочувствительных свойств показали, что нанопорошки демонстрируют максимальный отклик на CO при 180 °C. Образцы с наибольшим содержанием ионов Sr²⁺ проявили высокую чувствительность, что объясняется оптимальным балансом дефектной структуры и подвижности носителей заряда. Полученные результаты показывают перспективность применения данных наноматериалов для газовых сенсоров.

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. Анищик В. М., Конюшко Л. И., Ярмолевич В. А., Горбачевский Д. А., Герасимова Т. Г. Структура и свойства пленок диоксида олова. *Неорганические материалы*. 1995;31(4): 338–341.
2. Рембеза Е. С., Рембеза С. И., Свистова Т. В., Дырда Н. Н. Методы повышения газочувствительных свойств пленок SnO₂ для датчиков газов. *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2006;4: 3–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9183222>
3. Kuklja M. M., Mastrikov Y. A., Jansang B., Kotomin E. A. The Intrinsic defects, disordering, and structural stability of Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ} perovskite solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116: 18605–18611. <https://doi.org/10.1021/jp304055s>
4. Bulemo P. M., Kim I.-D. Recent advances in ABO₃ perovskites: their gas-sensing performance as resistive-type gas sensors. *Journal of the Korean Ceramic Societ.* 2020;57: 24–39. <https://doi.org/10.1007/s43207-019-00003-1>
5. Fergus J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 2007;123: 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.051>
6. Zhu L. Y., Ou L. X., Mao L. W., Wu X.-Y., Liu Y.-P., Lu H. L. Advances in noble metal-decorated metal oxide nanomaterials for chemiresistive gas sensors: Overview.

Nano-Micro Letters. 2023;15(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01047-z>

7. Avadhesh K. Y., Rajnees K. S., Prabhakar S. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;229: 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.066>

8. Wenbo Q., Zhenyu Y., Hongliang G., Renze Z., Fanli M. Perovskite-structured LaCoO₃ modified ZnO gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2021;341: 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130015>

9. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J. R. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2002;84: 21–25. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(02\)00005-9](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(02)00005-9)

10. Yaoyu Y., Yanbai S., Pengfei Z., Rui L., Ang L. Fabrication, characterization and n-propanol sensing properties of perovskite-type ZnSnO₃ nanospheres based gas sensor. *Applied Surface Science*. 2020;509: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145335>

11. Balamurugan C., Lee D. W. Perovskite hexagonal YMnO₃ nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;221: 857–866. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.018>

12. Prashant B. K., Kailas H. K., Uday G. D., Umesh J. T., Sachin G. S. Fabrication of thin film sensors by spin coating using sol-gel LaCrO₃ perovskite material modified with transition metals for sensing environmental pollutants, greenhouse gases and relative humidity. *Environmental Challenges*. 2021;3: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100043>

13. Немых Я. М., Кострюков В. Ф., Горбунов И. Н. Синтез нанопорошков хромита гадолиния и хромита лантана с газочувствительными свойствами. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2024;3: 13–21. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=72799790>

14. Duran A., Falconi R., Mata J., Huerta L., Gonzalez M., Reguera E., Torres J. C. From LaCrO₃ towards LaCr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Al_{0.2}Ga_{0.2}O₃ high-entropy ceramic compound: crystal structure, dielectric and magnetic properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025;45: 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116927>

15. Javed M., Arif Khan A., Kazmi J., ... Mohamed M. A. Variable range hopping transport and dielectric relaxation mechanism in GdCrO₃ rare-earth orthochromite perovskite. *Journal of Rare Earths*. 2023;42: 1304–1316. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.07.006>

16. Moreno L. C., Valencia J. S., Landínez Téllez D. A., ... Fajardo F. Preparation and structural study of LaMnO₃ magnetic material. *Magnetism and Magnetic Materials*. 2008;320(14): e19–e21. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.052>

17. Якимчук М. А., Елисеева Е. С., Кострюков В. Ф. Нанокристаллические пленки на основе хромитов иттрия и лантана YCrO₃ и LaCrO₃, допированных ионами стронция Sr²⁺ как основа полупроводниковых газовых сенсоров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 536–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12229>

18. Кострюков В. Ф., Паршина А. С., Миттова И. Я. Создание тонких пленок YFeO₃, допированного Sr²⁺,

обладающих газочувствительными свойствами. *Неорганические материалы*. 2024;60(8): 1000–1009. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24080097>

19. JCPDC PCPDFWIN : A Windows Retrieval. Display program for Accessing the ICDD PDF. 2 Data base, Inernation Centre for Diffraction Data. 1997.

20. Бугаенко Л. Т., Рябых С. М., Бугаенко А. Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2008;49(6): 363–384. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11642633>

21. Криштал М. М., Ясников И. С., Полуни В. И., Филатов А. М., Ульяненок А. Г. *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ*. М.: Техносфера; 2009. 208 с.

22. *Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов: учебно-методическое пособие по спецпрактикуму «Физика полупроводниковых материалов и приборов» для студентов физического факультета* / под ред. Н. А. Поклонского. Минск: БГУ, 1998. 46 с.

23. Рембеза С. И. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO_2 . *Физика и техника полупроводников*. 2001;35(7): 796–800. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21321639>

24. Kostryukov V. F., Parshina A. S., Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya. Thin films on the surface of GaAs, obtained by chemically stimulated thermal oxidation, as materials for

gas sensors. *Coatings (MDPI)*. 2022;12(12): 1819–1828. <https://doi.org/10.3390/coatings12121819>

Информация об авторах

Немых Яромир Максимович, аспирант 1 года обучения кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

<https://orcid.org/0009-0009-3189-6018>

yaromir0202@gmail.com

Кострюков Виктор Фёдорович, д. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>

vc@chem.vsu.ru

Горбунов Иван Николаевич, магистрант 1-го года обучения кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-5170-7909>

wot4114@gmail.com

Томина Елена Викторовна, д. х. н., заведующий кафедрой химии Воронежского государственного лесотехнического университета (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.08.2025; одобрена после рецензирования 03.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536.21+546.161+546.654+54-165

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13561>

Полуэмпирическое описание закономерности изменения теплопроводности монокристаллов на примере концентрационной серии твердых растворов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$

П. А. Попов¹, А. В. Щелоков¹, Н. В. Митрошенков¹, А. А. Кушнерёва¹, В. А. Конюшкин²,
А. Н. Накладов², П. П. Федоров², С. В. Кузнецов²✉

¹ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского»
ул. Бежицкая, 14, Брянск 241023, Российская Федерация

²Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы: Исследование теплопроводности монокристаллов твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и полуэмпирическое описание закономерности изменения теплопроводности в зависимости от содержания лантана.

Экспериментальная часть: В интервале температур 50–300 К экспериментальным методом продольного теплового потока определена теплопроводность монокристаллических образцов с содержанием лантана от $x = 0.001$ до $x = 0.30$.

Выводы: Выявлена монотонная концентрационная зависимость теплопроводности для твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. Для аппроксимации экспериментальных значений теплопроводности предложено полуэмпирическое выражение.

Ключевые слова: дифторид бария, лантан, твердый раствор, кластеры дефектов, теплопроводность, полуэмпирическая модель

Для цитирования: Попов П. А., Щелоков А. В., Митрошенков Н. В., Кушнерёва А. А., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Федоров П. П., Кузнецов С. В. Полуэмпирическое описание закономерности изменения теплопроводности монокристаллов на примере концентрационной серии твердых растворов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 92–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13561>

For citation: Popov P. A., Shchelokov A. V., Mitroshenkov N. V., Kushnereva A. A., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V. Semi-empirical description of the regularity of change in thermal conductivity of single crystals based on the example of a concentration series of $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 92–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13561>

✉ Кузнецов Сергей Викторович, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

© Попов П. А., Щелоков А. В., Митрошенков Н. В., Кушнерёва А. А., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Федоров П. П., Кузнецов С. В., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Объемные кристаллические материалы на основе фторидов кальция, стронция и бария, легированные редкоземельными элементами, являются функциональными элементами фотоники и широко используются в качестве сцинтилляторов [1–5], элементов пассивной и активной оптики [6–10] как в виде монокристаллов [11], так и оптической керамики [12]. Помимо использования в фотонике, данные твердые растворы используют как ионные проводники [13–22], ионные батареи [13–24] и катализаторы [25]. В работе [26] было показано, что теплопроводность оптической керамики хорошего качества не отличается от теплопроводности монокристаллов, что позволяет сопоставлять характеристики между собой.

Для различных применений одной из ключевых характеристик является теплопроводность, так как она обуславливает способность материала к отведению тепла при различных интенсивных видах накачки. Твердые растворы на основе фторидов кальция, стронция и бария, легированные редкоземельными элементами, склонны к образованию кластеров вида R_6F_{36} [27–31], что приводит к сложной зависимости величины теплопроводности от температуры. Это выражается в том, что при увеличении содержания редкоземельного элемента и при увеличении температуры от 50 К до 300 К наблюдается изменение характера температурной зависимости. В области низких концентраций редкоземельного элемента и низких температур характер температурной зависимости типичен для кристаллического материала. При увеличении содержания редкоземельного компонента в области низких температур поведение температурной зависимости похоже на стеклообразное. Столь сложное поведение температурной зависимости крайне трудно описать в связи с тем, что указанные закономерности наблюдаются для образцов одного и того же твердого раствора с одинаковой кристаллической структурой. В работах [32–33] предложены варианты аппроксимации на основе полуэмпирического алгоритма описания поведения такого рода материалов.

При легировании фторидов кальция, стронция и бария активными редкоземельными ионами зачастую наблюдаются процессы частичного восстановления некоторых трехвалентных ионов до двухвалентного состояния (Sm, Eu, Dy, Yb, Tm) [34–37]. Для предотвращения данного эффекта ранее было предложено усложнение ис-

ходной матрицы посредством добавления оптически неактивного иттрия в состав кристаллов. В результате была разработана новая матрица для оптических материалов типа иттрофлюорит, $\text{CaF}_2:\text{Y}$ [38]. Помимо иттрия в различных исследованиях предложено использование лантана [39], который является более эффективным ионом для предотвращения восстановления трехзарядных ионов и предотвращения образования кластеров. Для уменьшения процессов многофононной релаксации желателно использовать матрицы с меньшей энергией фононов, в связи с чем в нашем исследовании была выбрана матрица фторид бария в предпочтении перед фторидами кальция и стронция.

В результате целью исследования было изучение закономерностей и математическое описание изменения величины теплопроводности в температурном диапазоне 50–300 К для твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при содержании редкоземельного элемента от 0.1 до 30.0 мол. %.

Для аппроксимации экспериментальных значений теплопроводности в температурном интервале мы апробировали достаточно простую полуфеноменологическую модель. Аппроксимация не имеет строгого физического обоснования, но дает возможность достоверным образом описывать зависимости теплопроводности от температуры и может быть полезной для совершенствования теоретических представлений о процессах теплопереноса в средах со сложной структурой.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.001 \leq x \leq 0.30$) были выращены методом Бриджмена в вакуумной ростовой установке с использованием атмосферы Ar и CF_4 в многоячейстых графитовых тиглях, позволяющих выращивать концентрационную серию образцов за один ростовой цикл. В качестве исходных реактивов были использованы фторид бария (99.99 %, ЛАНХИТ) и фторид лантана (99.99 %, ЛАНХИТ).

Оценка коэффициента термического расширения в интервале температур от 78 К до комнатной для образцов с содержанием 4, 10 и 20 мол. % La была проведена на основе определения параметров решетки порошков методом Дебая-Шерера на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.0 (НПО Буревестник, Санкт-Петербург, Россия) с применением рентгеновского криостата [40] в $\text{CuK}\alpha$ излучении с длиной волны 1.54184 Å. Реф-

лексы от кристаллографической плоскости {355} были получены вблизи углов дифракции 146, 147 и 149° соответственно. Погрешность определения параметра решетки во всем изученном интервале температур не превышала $\pm 1 \times 10^{-4}$ Å.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К была измерена абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [41]. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 9.6 мм и длиной 22–26 мм. Погрешность измерений теплопроводности находилась в пределах ± 5 %.

3. Экспериментальные результаты

Предваряя исследование теплофизических характеристик твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$, были изучены зависимости параметра решетки и оценен коэффициент термического расширения в области температур измерения теплопроводности. Экспериментальные точки зависимости параметра решетки $a(T)$ образцов с содержанием лантана 4, 10 и 20 мол. % представлены на рис. 1. Поведение $a(T)$ является типичным для кристаллических материалов и не содержит аномалий, что свидетельствует о высоком качестве образцов. Значения параметра a при $T = 300$ К

составили 6.1864; 6.1661 и 6.1360 Å для 4, 10 и 20 мол. %, соответственно. Они согласуются с данными для концентрационной зависимости $a(x)$, предложенной в [42]. Из данных $a(T)$ были рассчитаны значения коэффициента термического расширения (КТР) в соответствии с выражением $\alpha = \frac{\Delta a}{\Delta T} \cdot \frac{1}{a}$. На рис. 1 представлены ре-

зультаты расчета в сравнении с ранее полученными данными по КТР для состава $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ [43] и матрицы BaF_2 [44]. Анализ результатов продемонстрировал, что существенное влияние добавки лантана на КТР наблюдается только в области низких температур.

К настоящему времени известно об исследовании теплопроводности образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ с $x = 0.008, 0.12$ в области низких температур и $x = 0.045, 0.33, 0.46$ с повышением температуры до комнатной [45–46]. Ранее проведенные исследования [46–48] продемонстрировали, что теплопроводность кристалла LaF_3 существенно ниже, чем у BaF_2 .

На величину и температурное поведение теплопроводности напрямую влияет такая характеристика, как теплоемкость. О калориметрических исследованиях твердого раствора

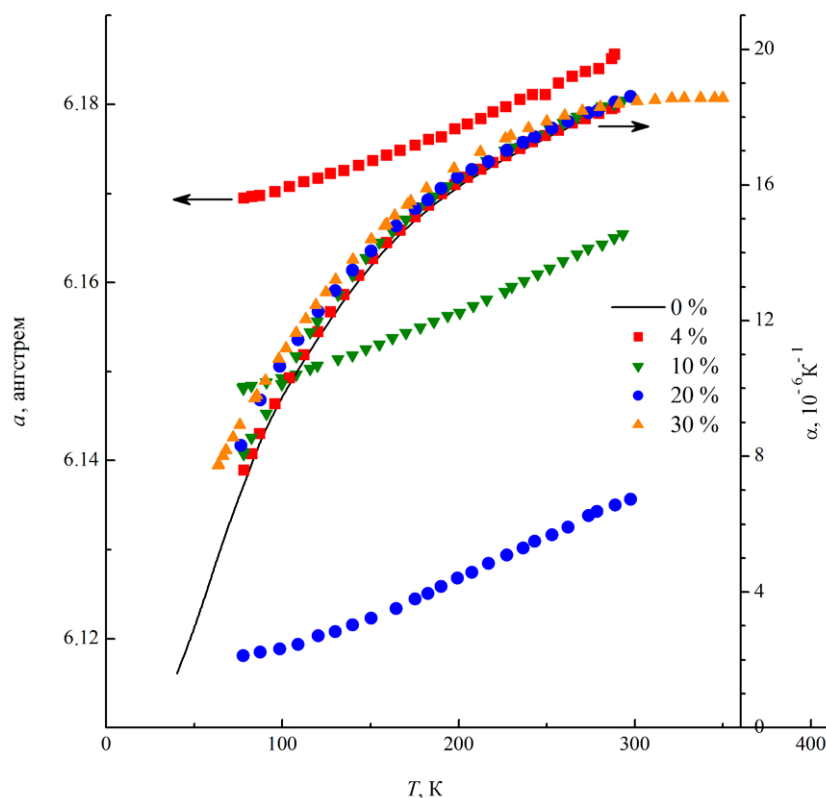


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки и КТР кристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$

$Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ в области $T \leq 1$ К сообщалось в [45]. Теплоемкость кристалла $Ba_{0.70}La_{0.30}F_{2.30}$ в интервале 63–313 К исследована в [49]. Авторами [50] измерена теплоемкость образца $Ba_{0.51}La_{0.49}F_{2.49}$ в интервале 500–1000 К. В интервале температур от 77 К до комнатной влияние добавки LaF_3 имеет характер, близкий к аддитивному.

Результаты измерения теплопроводности монокристаллических образцов твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ представлены графически на рис. 2 и в численном виде в табл. 1. На рис. 2 добавлены графики $k(T)$ для ранее исследованных образцов с применением экспериментальной аппаратуры и методики, используемых в настоящей работе: BaF_2 , соответствующего составу $x = 0$ [48], и образцов с $x = 0.25$ и $x = 0.30$ [51]. Маркерами на рис. 2 изображены экспериментальные точки $k(T)$, а линиями – результаты расчета по формуле 1 (см. далее). Отметим, что сравнение наших данных $k(T)$ с представленными графически в [46] показали их близкое соответствие.

Анализ представленных на рис. 2 результатов показывает, что с увеличением содержания лантана величина теплопроводности сильно снижается, убывающая температурная зависимость $k(T)$ ослабевает и переходит в слабую воз-

растающую. Подобное влияние вносимых в кристаллы с флюоритовой структурой трехвалентных редкоземельных элементов обнаружено для многих гетеровалентных твердых растворов типа $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Sr, Ba, Cd, R = PЗЭ$ [52–57]. Оно объясняется образованием крупных кластеров дефектов $RF_{3/2}$, являющихся высокоэффективными центрами фононного рассеяния. Теплопроводность высококонцентрированных образцов ниже, чем у кварцевого стекла ($k = 1.36$ Вт/(м·К) при $T = 300$ К [58]). Заметим, что кристаллы твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ характеризуются высокой фтор-ионной проводимостью, возрастающей при увеличении концентрации x [59–68]. Установленная в [69] антикорреляция между теплопроводностью и анионной проводимостью гетеровалентных твердых растворов фторидов с флюоритовой структурой связана с неупругим взаимодействием фононов и подвижных ионов фтора. В соответствии с предложенной в [70] моделью ионного переноса, в кристаллах $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ такие ионы F^- занимают междоузельные позиции.

Отдельно следует отметить, что резкого снижения теплопроводности при снижении температуры до $T = 50$ К, как было отмечено для твер-

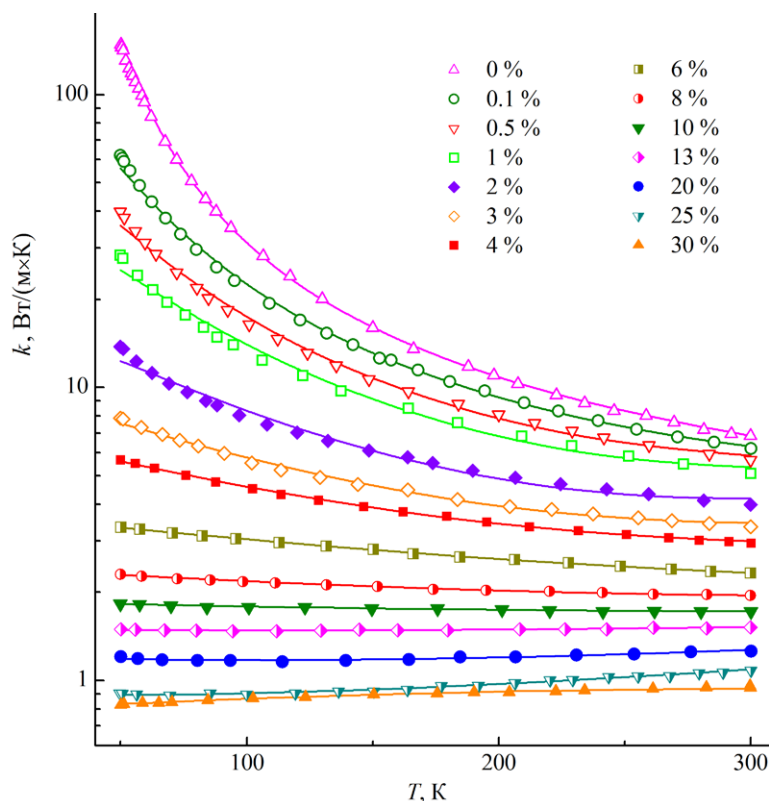


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (в легенде содержание La в мол. %)

Таблица 1. Значения теплопроводности (Вт/(м·К)) при различных температурах

Содержание x лантана, мол. доля	Температура, К					
	50	100	150	200	250	300
0.001	62.1	21.8	13.1	9.42	7.36	6.20
0.005	39.9	16.6	10.6	8.11	6.56	5.66
0.01	28.3	13.3	9.08	7.03	5.87	5.10
0.02	13.8	7.91	6.06	5.01	4.42	3.98
0.03	7.86	5.62	4.61	4.00	3.63	3.35
0.04	5.67	4.56	3.86	3.44	3.17	2.95
0.06	3.34	3.03	2.79	2.59	2.44	2.33
0.08	2.30	2.18	2.09	2.03	1.98	1.95
0.10	1.83	1.79	1.76	1.74	1.73	1.72
0.13	1.50	1.48	1.49	1.49	1.50	1.52
0.20	1.21	1.16	1.18	1.20	1.23	1.26
0.25	0.904	0.898	0.936	0.976	1.03	1.08
0.30	0.828	0.865	0.893	0.914	0.929	0.939

дых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+2x}$ [56, 71] и $\text{Ba}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{F}_{2.50}$ [51], для кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ не наблюдается. Монотонная возрастающая зависимость $k(T)$ имеет место только для одного состава с максимальным содержанием лантана $x = 0.30$. Очевидно, резкое снижение теплопроводности кристаллов этого твердого раствора будет иметь место при более значительном понижении температуры. У трех высококонцентрированных составов ($x = 0.25, x = 0.20, x = 0.13$) кривые $k(T)$ имеют слабо выраженные минимумы, у всех остальных образцов зависимость $k(T)$ монотонная убывающая.

Концентрационные зависимости теплопроводности твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ для двух крайних температур $T = 50$ К и $T = 300$ К представлены на рис. 3. Анализ данных продемонстрировал, что зависимости $k(x)$ являются монотонными, позволяющими достаточно уверенно оценивать значения коэффициента теплопроводности для промежуточных (не исследованных) составов.

Проведено сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности $k(x)$ твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ и исследованного ранее близкого аналога $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+2x}$ с содержанием иттербия до $x = 0.06$ (рис. 4) [48]. Видно, что по теплопроводности кристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ значительно превосходят соответствующие составы $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+2x}$. Это может быть обусловлено размерно-весовыми факторами. Радиус катиона бария больше чем у лантана и иттербия, но при этом размер катиона лантана больше, чем у иттербия [72]. Кроме того, атомные массы Ba и La близки и существенно меньше массы Yb. В результате бли-

зость лантана к бария как по размеру, так и по массе приводит к меньшим изменениям в кристаллической решетке фторида бария по сравнению с иттербием. В результате интенсивность фонон-дефектного рассеяния в случае твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+2x}$ будет выше, а, следовательно, теплопроводность – ниже, чем в случае более однородного по катионным характеристикам твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$.

Для описания экспериментальных значений теплопроводности $k(T)$ исследованных кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ было использовано выражение (1), предложенное в [33] для описания удельного термического сопротивления $w = 1/k$ гетеровалентных твердых растворов. Оно позволяет удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные значения $k(T)$ для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+2x}$ [71], $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+2x}$ [33] и $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+2y}$ [73]. Выражение имеет вид:

$$\frac{1}{k} = \frac{(1-A)}{\beta \sqrt{\frac{k_0}{d}} \cdot \arctan\left(\frac{\sqrt{k_0 d}}{\beta}\right)} + \frac{A}{D + BT + CT^2} \quad (1).$$

Здесь A – вклад термического сопротивления, связанный с введением трехвалентных редкоземельных ионов и образованием скоплений дефектов («аморфная составляющая»); β – параметр, зависящий от типа редкоземельной примеси; k_0 – коэффициент теплопроводности не легированного кристалла; d – концентрация редкоземельной примеси (в случае двухкомпонентного твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ она равна мольной доли x); T – температура в К. Пара-

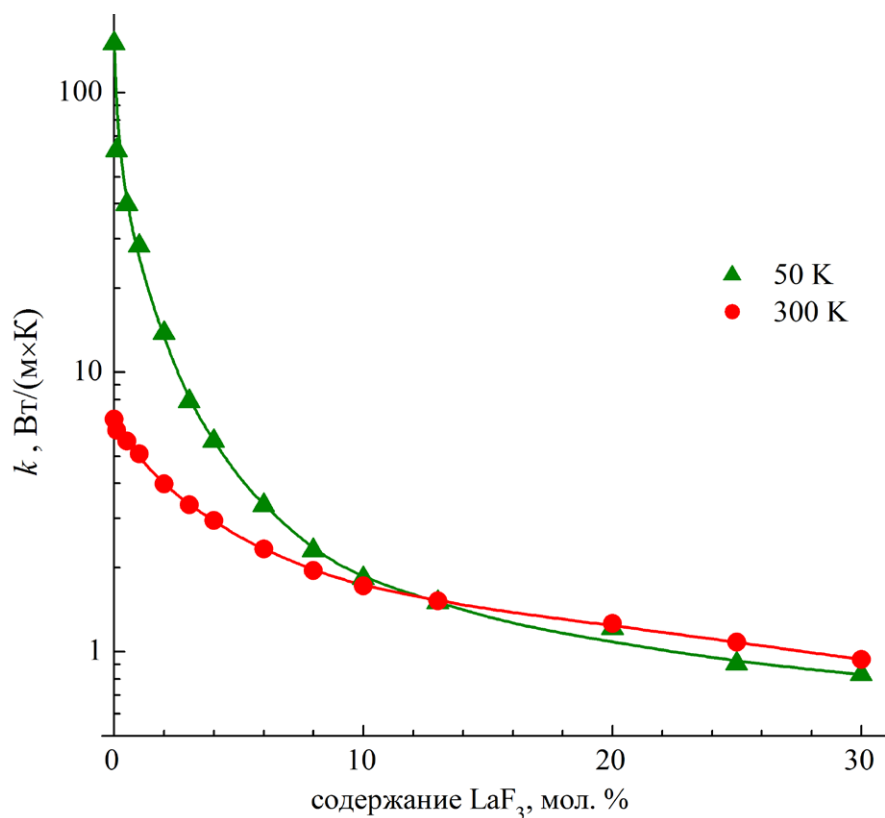


Рис. 3. Концентрационная зависимость теплопроводности твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ для разных температур

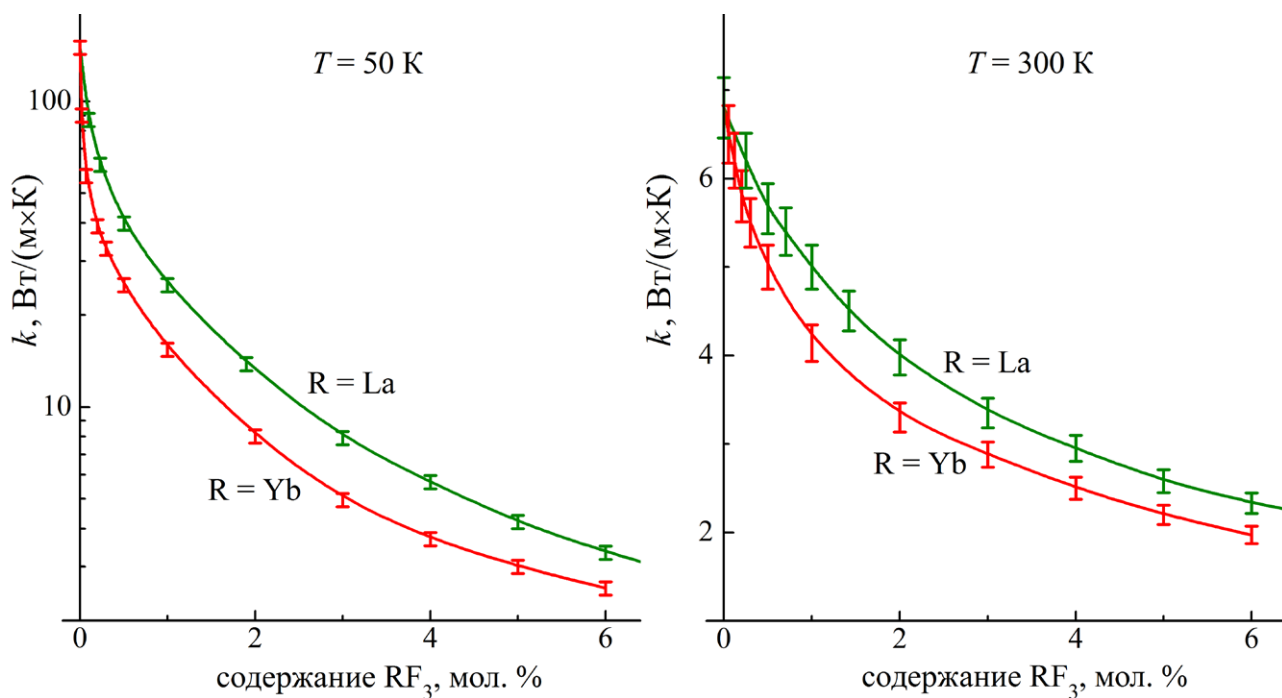


Рис. 4. Сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности твердых растворов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ (вертикальные рамки соответствуют погрешности измерений теплопроводности $\pm 5\%$)

метры D , B и C – коэффициенты полинома, описывающего «аморфную составляющую» коэффициента теплопроводности и они не имеют явного физического смысла.

Аппроксимация экспериментальных данных позволила достичь согласия с соответствующими расчетными значениями $k(T)$ при $\beta = 1$. В качестве коэффициента k_0 для номинально чистого кристалла BaF_2 было использовано аппроксимирующее выражение вида:

$$k_0 = 1.49 + 1184 \exp\left(\frac{91.6}{T}\right) T^{-1} \quad (2).$$

Значения параметров A , B , C , и D для разных составов приведены в табл. 2. Графики их концентрационных зависимостей представлены на рис. 5. Видно, что основные изменения значений этих параметров происходят в пределах концентрации $0 < x < 10$ мол. %. Заметим, что при концентрациях лантана более 10 мол. % температур-

Таблица 2. Значения параметров A , B , C и D , входящих в выражение 1

Содержание LaF_3 , мол. %	A	C , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻³	B , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻²	D , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
0.1	0.10	$1.099 \cdot 10^{-4}$	$-5.841 \cdot 10^{-2}$	11.33
0.5	0.15	$1.137 \cdot 10^{-4}$	$-5.503 \cdot 10^{-2}$	9.599
1	0.22	$1.030 \cdot 10^{-4}$	$-5.068 \cdot 10^{-2}$	9.056
2	0.33	$5.769 \cdot 10^{-5}$	$-2.848 \cdot 10^{-2}$	5.762
3	0.40	$2.823 \cdot 10^{-5}$	$-1.452 \cdot 10^{-2}$	3.849
4	0.45	$1.510 \cdot 10^{-5}$	$-8.498 \cdot 10^{-3}$	3.013
5	0.51	$2.453 \cdot 10^{-6}$	$-1.978 \cdot 10^{-3}$	1.835
8	0.56	$1.732 \cdot 10^{-6}$	$-7.156 \cdot 10^{-4}$	1.338
10	0.60	$5.520 \cdot 10^{-7}$	$6.453 \cdot 10^{-5}$	1.105
13	0.63	$6.887 \cdot 10^{-7}$	$2.401 \cdot 10^{-4}$	0.9337
20	0.70	$1.993 \cdot 10^{-6}$	$-1.892 \cdot 10^{-4}$	0.8403
25	0.73	$2.161 \cdot 10^{-6}$	$1.266 \cdot 10^{-5}$	0.6490
30	0.76	$-1.088 \cdot 10^{-6}$	$8.417 \cdot 10^{-4}$	0.5947

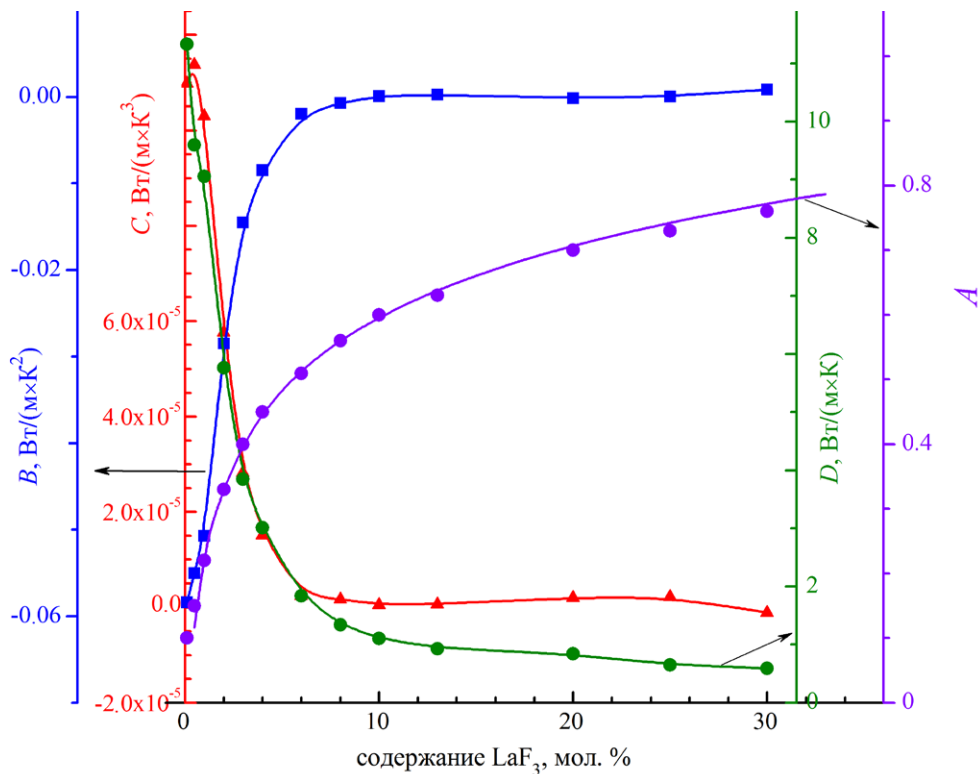


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициентов полинома A , B , C и D , описывающего «аморфную составляющую»

ные зависимости теплопроводности кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+2x}$ практически исчезают.

Для аппроксимации значений параметра $A(d)$ подошло формульное выражение $A = 1 + 0.16 \cdot \ln(0.8d)$. Его наибольшее значение, очевидно, ниже $A_{\max} = 1$, что соответствует заложенному физическому смыслу этого параметра.

4. Заключение

Впервые в интервале температур 50–300 К экспериментально исследована теплопроводность монокристаллических образцов гетеровалентного твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.30$). Было отмечено, что с увеличением содержания La величина теплопроводности монотонно снижается, а ее температурная зависимость переходит от сильной убывающей к слабой возрастающей. Образцы с высоким содержанием лантана продемонстрировали значения теплопроводности, характерные для оптических стёкол. Экспериментальные результаты с хорошей точностью были описаны полуэмпирическим выражением, учитывающим вклад в тепловое сопротивление гетеровалентного твердого раствора его кристаллической и «аморфной» составляющих. Экспериментально определенные в интервале температур (от азотной до комнатной) значения коэффициента теплового расширения кристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+2x}$ имеют ощутимые отличия от КТР матрицы BaF_2 только при низких температурах.

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. Schotanus P., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Lamfers H. J. Suppression of the slow scintillation light output of BaF_2 crystals by La^{3+} doping. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A.* 1989;281(1): 162–166. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(89\)91229-1](https://doi.org/10.1016/0168-9002(89)91229-1)
2. Herweg K., Nadig V., Schulz V., Gundacker S. On the prospects of BaF_2 as a fast scintillator for Time-of-Flight positron emission tomography systems. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences.* 2023;7(3): 241–252. <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2023.3237254>
3. Belov M. V., Zavertyaev M. V., Kozlov V. A., Tskhay V. S. Scintillation properties of electromagnetic calorimeter

modules based on BaF_2 crystals. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute.* 2024;51(8): 273–277. <https://doi.org/10.3103/S1068335624600475>

4. Wojtowicz J., Glodoay J., Wisniewski D., Lempicki A. Scintillation mechanism in RE-activated fluorides. *Journal of Luminescence.* 1997;72–74: 731–733. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)80790-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)80790-9)
5. Владимиров С. В., Кафтанов В. С., Нилов А. Ф., ... Скворцов В. Н. Сцинтилляционные характеристики кристаллов BaF_2 . *Атомная энергия.* 2001;90(1): 49–55. <https://doi.org/10.1023/A:1011391923801>
6. Shendrik R., Radzhabov E., Myasnikova A., ... Pankratov V. Ultrafast core-to-core luminescence in BaF_2 – LaF_3 single crystals. *Scientific Reports.* 2025;15: 26558. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-11505-w>
7. Nepomnyashchikh A. I., Radzhabov E. A., Egranov A. V., Ivashchkin V. F. Luminescence of BaF_2 – LaF_3 . *Radiation Measurements.* 2001;33: 759–762. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00101-9)
8. Radzhabov E. A., Shalaev A., Nepomnyashikh, A. I. Exciton luminescence suppression in BaF_2 – LaF_3 solid solutions. *Radiation Measurements.* 1998;29(3–4): 307–309. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(98\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00048-1)
9. Madirov E. I., Kuznetsov S. V., Konyushkin V. A., Busko D., Richards B. S., Turshatov A. Pushing the limits: down-converting Er^{3+} -doped BaF_2 single crystals with photoluminescence quantum yield surpassing 100%. *Advanced Optical Materials.* 2024;12(16): 2303094. <https://doi.org/10.1002/adom.202303094>
10. Kaminskii A. A. *Laser crystals, their physics and properties.* In: Springer Series in Optical Sciences. Berlin: Springer; 1990, vol. 14, 2nd ed. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3>
11. Lu Z., Zhang Z., Jiang D., ... Su L. Thermo-mechanical properties and laser-induced damage behaviors in NYCF and NYSF crystals with different orientations. *Optics Express.* 2025;33(16): 33153–33168. <https://doi.org/10.1364/OE.566275>
12. Кузнецов С. В., Александров А. А., Федоров П. П. Фторидная оптическая нанокерамика. *Неорганические материалы.* 2021;57(6): 583–607. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
13. Sorokin N. I., Breiter M. W. Anionic conductivity and thermal stability of single crystals of solid solutions based on barium fluoride. *Solid State Ionics.* 1997;99(3–4): 241–250. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
14. Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. Specific features of ion transport in nonstoichiometric fluorite-type $Ba_{1-x}R_xF_{2+2x}$ ($R=La-Lu$ phases). *Solid State Ionics.* 1989;31(4): 269–280. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90466-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90466-9)
15. Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V., Bitschnau B., Wilkening M. Correlated fluorine diffusion and ionic conduction in the nanocrystalline F^- solid electrolyte $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ – ^{19}F $T_{1(\rho)}$ NMR relaxation vs. conductivity measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2014;16(20): 9580–9590. <https://doi.org/10.1039/C4CP00422A>
16. Rammutla K. E., Comins J. D. High temperature raman scattering studies of $Ba_{1-x}La_xF_{2+2x}$. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 1999;150(1–4): 347–353. <https://doi.org/10.1080/10420159908226255>

17. Den Hartog H. W., Langevoort J. C. Ionic thermal current of concentrated cubic solid solutions of SrF_2 : LaF_3 and BaF_2 : LaF_3 . *Physical Review B*. 1981;24(6): 3547–3554. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.3547>
18. Den Hartog H. W., Pen K. F., Meuldijk J. Defect structure and charge transport in solid solutions $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. *Physical Review B*. 1983;28(10): 6031–6040. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.6031>
19. Laredo E., Suarez N., Bello A., Puma M., Figueroa D., Schoonman J. Dislocation polarization and space-charge relaxation in solid solutions $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. *Physical Review B*. 1985;32(12): 8325–8331. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.8325>
20. Wapenaar K. E. D., Koesveld J. L., Schoonman J. Conductivity enhancement in fluorite-structured $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ solid solutions. *Solid State Ionics*. 1981;2(3): 145–154. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90172-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7)
21. Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Sobolev B. P. Specific features of ion transport in nonstoichiometric $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ phases (R=La-Lu, Y) with the fluorite-type structure. *Solid State Ionics*. 1989;31(4): 253–268. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90465-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90465-7)
22. Trnovcova V., Sorokin N. I., Fedorov P. P., Krivandina E. A., Šramkova T., Sobolev B. P. Electrical properties of heavily doped fluorite-structured BaF_2 : RF_3 (R=rare earth element, Y, Sc) single crystals. *Ionics*. 2000;6(5): 351–358. <https://doi.org/10.1007/BF02374152>
23. Munnangi R., Mohammad I., Fichtner M. Room temperature fluoride ion batteries. *ECS Meeting Abstracts, Vol. MA2019-01, A02-Lithium Ion Batteries and Beyond*. 346. <https://doi.org/10.1149/MA2019-01/2/346>
24. Rongeat C., Munnangi A. R., Witter R., Fichtner M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(10): 4943–4950. <https://doi.org/10.1021/jp3117825>
25. Astruc A., Celerier S., Pavon E., Mamede A.-S., Delevoye L., Brunet S. Mixed $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ fluoride materials as catalyst for the gas phase fluorination of 2-chloropyridine by HF. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;204: 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.019>
26. Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В., Смолянский П. Л., Федоров П. П. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал). *Доклады РАН, физика*. 2006;406(2): 180–182. <https://doi.org/10.1134/S1028335806010034>
27. Aminov L. K., Kurkin I. N., Kurzin S. P., Gromov I. A., Mamin G. V. Identification of the LaF_6 cubooctahedral clusters in mixed crystals $(\text{BaF}_2)_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ by the electron paramagnetic resonance method. *Physics of the Solid State*. 2007;49 (11): 2086–2090. <https://doi.org/10.1134/S1063783407110121>
28. Aminov L. K., Abdulsabirov R. Y., Korableva S. L., Kurkin I. N., Kurzin S. P. EPR of rare-earth ion clusters in mixed crystals $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ doped with Yb^{3+} Ion. *Applied Magnetic Resonance*. 2005;29(4): 561–568. <https://doi.org/10.1007/BF03166332>
29. Fedorov P. P. Association of point defects in nonstoichiometric $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ fluorite-type solid solutions. *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*. 1991;12(2): 349–381. Режим доступа: <https://raco.cat/index.php/ButlletíSCFQMT/article/view/221696>
30. Moore D. S., Wright J. C. Laser spectroscopy of defect chemistry in CaF_2 :Er. *The Journal of Chemical Physics*. 1981;74: 1626–1636. <https://doi.org/10.1063/1.441303>
31. Kazanskii S. A., Ryskin A. I., Nikiforov A. E., Zaharov A. Y., Ougrumov M. Y., Shakurov G. S. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites. *Physical Review B*. 2005;72(1): 014127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014127>
32. Liu K., Bian G., Zhang Z., Ma F., Su L. Modelling and analyzing the glass-like heat transfer behavior of rare-earth doped alkaline earth fluoride crystals. *CrystEngComm*. 2022;24(37): 6468–6476. <https://doi.org/10.1039/D2CE00698G>
33. Попов П. А., Щелоков А. В., Федоров П. П. Расчетная модель температурной зависимости теплопроводности нанокмозитов - гетеровалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где М – щелочноземельные, R – редкоземельные элементы. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2024;15(2): 255–259. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2024-15-2-255-259>
34. Kaczmarek S. M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005;17(25): 3771–3786. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/25/005>
35. Angervaks A. E., Shcheulin A. S., Ryskin A. I., ... Fedorov P. P. Di- and trivalent ytterbium distributions along a melt-grown CaF_2 crystal. *Inorganic Materials*. 2014;50(7): 733–737. <https://doi.org/10.1134/S0020168514070024>
36. Савчук Р. Н., Нагорный П. Г., Компаниченко Н. М., Омельчук А. А. Восстановление фторидов редкоземельных элементов цирконием. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(10): 1596–1600. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17315212>
37. Азаров В. В., Скоробогатов Б. С. Восстановление редкоземельных ионов в LaF_3 монокристаллах. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1968;4(10): 1792–1793.
38. Kaminskii A. A., Osico V. V., Prokhorov A. M., Voronko Yu. K. Spectral investigation of the stimulated radiation of Nd^{3+} in CaF_2 - YF_3 . *Physics Letters*. 1966;22(4): 419–421. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(66\)91208-X](https://doi.org/10.1016/0031-9163(66)91208-X)
39. Kitajima S., Yamakado K., Shirakawa A., Ueda K., Ezura Y., Ishizawa H. Yb^{3+} -doped CaF_2 - LaF_3 ceramics laser. *Optics Letters*. 2017;42(9): 1724–1727. <https://doi.org/10.1364/OL.42.001724>
40. Novikov V. V., Matovnikov A. V., Avdashchenko D. V., ... Shevelkov A. V. Low-temperature structure and lattice dynamics of the thermoelectric clathrate $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;520: 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.171>
41. Попов П. А., Сидоров А. А., Kul'chenkov E. A., ... Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF_2 single crystal. *Ionics*. 2017;23(1): 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
42. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase diagrams of BaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems. *Journal of the Less Common Metals*. 1982;85: 155–170. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
43. Сидоров А. А., Попов П. А., Аксенов С. В., Бегунов А. И., Федоров П. П. Тепловое расширение твердых

растворов на основе фторидов кальция и бария. *Неорганические материалы*. 2013;49(5): 554–556. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13040143>

44. White G. K. Thermal expansion at low temperatures of the alkaline earth fluorides and PbF_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980;13(26): 4905–4913. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/26/012>

45. Cahill D. G., Pohl R. O. Low-energy excitations in the mixed crystal $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. *Physical Review B*. 1989;39: 10477–10480. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10477>

46. Cahill D. G., Watson S. K., Pohl R. O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 1992;46(10): 6131–6140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>

47. Попов П. А., Моисеев Н. В., Филимонова А. В., ... Миронов И. А. Теплопроводность монокристаллических и керамических образцов на основе LaF_3 . *Неорганические материалы*. 2012;48(3): 361–366. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17647278>

48. Попов П. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$. *Доклады РАН*. 2008;421(2): 183–185. <https://doi.org/10.1134/S1028335808070045>

49. Моисеев Н. В., Попов П. А., Рейтеров В. М., Федоров П. П. Теплоемкость и термодинамические функции гетеровалентного твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(5): 243–246. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574168>

50. Andeen N. H., Clausen K. N., Kjems J. K., Schoonman J. A Study of the disorder in heavy doped $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ by neutron scattering. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986;19(14): 2377–2389. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/14/004>

51. Попов П. А., Федоров П. П., Конюшкин В. А. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R=La, Ce, Nd, Gd). *Кристаллография*. 2017;62(2): 269–274. <https://doi.org/10.7868/S0023476117020229>

52. Попов П. А., Федоров П. П., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Кузнецов С. В., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$. *Доклады РАН*. 2008;421(5): 614–616. <https://doi.org/10.1134/S1028335808080016>

53. Попов П. А., Федоров П. П., Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Осико В. В., Басиев Т. Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$. *Доклады РАН*. 2008;419(5): 615–617. <https://doi.org/10.1134/S102833580804006X>

54. Попов П. А., Федоров П. П., Рейтеров В. М., Миронов И. А., Гарибин Е. А., Осико В. В. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$. *Доклады РАН*. 2012;443(3): 304–306. <https://doi.org/10.1134/S1028335812030111>

55. Попов П. А., Федоров П. П., Гарибин Е. А., Смирнов А. Н., Гусев П. Е. Теплопроводность оптической керамики $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$. *Неорганические материалы*. 2012;48(8): 973–976. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17745547>

56. Попов П. А., Федоров П. П., Осико В. В. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Доклады РАН. 2014;456(1): 32–35. <https://doi.org/10.7868/S0869565214130106>

57. Попов П. А., Федоров П. П., Конюшкин В. А. Теплопроводность гетеровалентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R = La, Ce, Pr, $0 \leq x \leq 0.25$). *Кристаллография*. 2015;60(5): 810–815. <https://doi.org/10.7868/S0023476115050100>

58. Sergeev O. A., Shashkov A. G., Umanskii A. S. Thermophysical properties of quartz glass. *Journal of Engineering Physics*. 1982;43(6): 1375–1383. <https://doi.org/10.1007/BF00824797>

59. Wapenaar K. E. D., Van Koesveld J. L., Schoonman J. Conductivity enhancement in fluorite-structured $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ solid solutions. *Solid State Ionics*. 1981;2(3): 145–154. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90172-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7)

60. Trnovcova V., Garashina L. S., Skubla A., ... Sobolev B. P. Structural aspects of fast ionic conductivity of rare earth fluorides. *Solid State Ionics*. 2003;157(1-4): 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6)

61. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Reports on Progress in Physics*. 2004;67(7): 1233–1314. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05>

62. Düvel A., Bednarcik J., Šepelák V., Heitjans P. Mechanosynthesis of the fast fluoride ion conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$: from the fluorite to the tysonite structure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(13): 7117–7129. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>

63. Sobolev B. P., Sorokin N. I., Bolotina N. B. Nonstoichiometric single crystals $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ and $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = rare earth elements) as fluoride-ionic conductive solid electrolytes. In: *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*. Tressaud A., Poepelmeier K. (ed.). Elsevier; 2016. pp. 465–491. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>

64. Gschwind F., Rodrigues-Garsia G., ... Hörmann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016;182: 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>

65. Cheng X., Wang S., Lin X. Preparation and electrochemical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ fluoride electrolyte. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;678: 012148. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012148>

66. Nikolaichik V. I., Sobolev B. P., Sorokin N. I., Avilov A. S. Electron diffraction study and ionic conductivity of fluorite $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ and tysonite $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ phases in the BaF_2 - LaF_3 system. *Solid State Ionics*. 2022;386: 116052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>

67. Сорокин Н. И. Концентрация и подвижность носителей заряда в суперионном проводнике $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$). *Физика твердого тела*. 2024;66(1): 56–62. <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.01.56937.253>

68. Andersen N. H., Clausen K. N., Kjems J. K., Schoonman J. A study of the disorder in heavily doped $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ by neutron scattering, ionic conductivity and specific heat measurements. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986;19(14): 2377–2389. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/14/004>

69. Федоров П. П., Сорокин Н. И., Попов П. А. Обратная корреляция ионной проводимости и теплопроводности монокристаллов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

П. А. Попов др. Полужемпирическое описание закономерности изменения теплопроводности монокристаллов...

(M = Ca, Ba, R –редкоземельные элементы) флюоритовой структуры. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 639–645. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060033>

70. Сорокин Н. И., Каримов Д. Н. Кристаллофизическая модель ионного переноса в монокристаллах супериоников $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$. *Физика твердого тела*. 2021;63(10): 1485–1495. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096>

71. Попов П. А., Щелоков А. В., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Федоров П. П. Применение численной модели температурозависимой теплопроводности в гетероалентных нанокompозитах твердого раствора $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2025;16(1):67–73. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2025-16-1-67-73>

72. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interaction distance in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

73. Попов П. А., Щелоков А. В., Зенцова А. А., Александров А. А., Чернова Е. В., Федоров П. П. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xNd_yF_{2+y}$. *Неорганические материалы*. 2024;60(5): 590–600. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24050082>

Информация об авторах

Попов Павел Аркадьевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной и теоретической физики, Брянский государственный университет имени академика И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>
tfbgubry@mail.ru

Щелоков Александр Владимирович, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики, Брянский государственный университет имени академика И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-4090-2506>
alexandershchelokov@mail.ru

Митрошенков Николай Васильевич, к. ф.-м. н., заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики, Брянский государственный университет имени академика И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4418-9613>
weerm@yandex.ru

Кушнерёва Алена Андреевна, магистрант кафедры экспериментальной и теоретической физики, Брянский государственный университет имени академика И. Г. Петровского (Брянск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9793-7099>
alenzen01@mail.ru

Конюшкин Василий Андреевич, с. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6028-8937>
vasil@lst.gpi.ru

Накладов Андрей Николаевич, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4060-8091>
andy-nak@yandex.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., вед. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>
kouznetzovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2025; одобрена после рецензирования 13.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536.7+541.64+226+546+701+66.094

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13562>

Особенности равновесной сорбции урана на волокнистом карбоксилированном сорбенте ФОРПАН из карбонатсодержащих растворов, моделирующих морскую воду

М. А. Рагимли¹, С. Р. Мамедова^{1✉}

¹Институт катализа и неорганической химии,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

Аннотация

Цель статьи: Целью данной работы является исследование и выявление особенностей равновесной сорбции урана из карбонатсодержащих растворов на волокнистом сорбенте, полученным (в Санкт -Петербургском институте текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова) путем синтеза карбоксилированного полиакрилонитрильного (ПАН) волокна формальдегидом, с условным названием ФОРПАН.

Экспериментальная часть: Изучена равновесная сорбция урана карбоксилированным волокнистым сорбентом ФОРПАН из карбонатсодержащих растворов, моделирующих морскую воду в интервале исходных концентрации ($3.36 \cdot 10^{-5}$ – $7.13 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и температур (293–338 К) при pH 7.85. Установлено, что в период контакта волокна с карбонатсодержащим раствором урана происходит резкое понижение pH раствора и расщепление трикарбонатуранилатного комплекса за счет протолиза карбоксильных групп. На основании математической обработки (методом наименьших квадратов) зависимостей равновесных коэффициентов распределения урана (мл/г) от равновесной концентрации урана в растворе (моль/мл) при различных температурах получено обобщенное уравнение, позволившее рассчитать ёмкость волокна по урану (моль/г) при сорбции его из модельных растворов, приготовленных на основе воды Каспийского моря в интервале исследуемых концентраций и температур, а также рассчитать ёмкость сорбента ФОРПАН относительно урана по воде Каспийского моря ($1.22 \cdot 10^{-5}$ моль/г = $2.9 \cdot 10^{-3}$ г/г) и коэффициент распределения урана по морской воде ($1.6 \cdot 10^4$ мл/г) при $T = 293.3$ К.

Выводы: На основании проведенных исследований особенностей равновесной сорбции урана из модельных карбонатсодержащих растворов и полученных результатов можно рекомендовать волокно ФОРПАН в целях извлечения урана из разбавленных карбонатсодержащих растворов природных вод, в частности, из воды Каспийского моря, с содержанием урана $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в интервале относительно низких температур 293–307 К.

Ключевые слова: сорбция, уран, волокнистый сорбент, карбонатсодержащие растворы, термодинамика

Для цитирования: Рагимли М. А., Мамедова С. Р. Особенности равновесной сорбции урана на волокнистом карбоксилированном сорбенте ФОРПАН из карбонатсодержащих растворов, моделирующих морскую воду. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 103–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13562>

For citation: Rahimli M. A., Mamedova S. R. Features of equilibrium uranium sorption on the fibrous carboxylated sorbent FORPAN from carbonate-containing solutions simulating seawater. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 103–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13562>

✉ Севиндж Рагим гызы Мамедова, e-mail: edu.office@kqki.science.az

© Рагимли М. А., Мамедова С. Р., 2026



1. Введение

Океаническая (морская) вода – практически неисчерпаемый источник многих элементов и, в частности, урана, меди, кобальта, содержание которых в океане оценивается в $4.2 \cdot 10^9$, $4.1 \cdot 10^9$, $7.6 \cdot 10^7$ тонн соответственно, перспективна не только своей неисчерпаемостью, но и своей технологичностью – постоянством состава и возможностью комплексного использования.

Внимание к океану, как сырьевому источнику урана, связано с истощением его земных запасов и интенсивным развитием ядерной энергетики. В связи с содержанием урана в морской воде в микроконцентрациях (~ 3 мкг/л) на фоне высокоминерализованного её сложного солевого состава необходимость подбора селективных сорбентов, с использованием высокоэффективных методов концентрирования этого элемента, представляет несомненный практический интерес [1, 2]. В настоящее время перспективными являются сорбционные методы [3].

До сих пор исследована возможность применения для этих целей многих типов сорбентов: природных и синтетических ионообменников, комплексообразующих, модифицированных, композиционных и других. Эффективность извлечения радионуклидов зависит от селективности сорбентов в присутствии неорганических и органических компонентов, содержащихся в водных средах [4–7].

При выборе сорбента необходимо учитывать: высокую сорбционную ёмкость и селективность; хорошие кинетические и механические свойства в многократных циклах сорбция – регенерация, а главное, дешевизну сорбента.

Большинству этих требований по многочисленным исследованиям отвечают сорбенты на основе оксидов металлов. В частности, как сорбент двуокись титана отличается радиационной и химической устойчивостью в кислых и щелочных растворах, а как ионообменник – удовлетворительной скоростью обмена, что важно при работе в колоночном варианте. В течение ряда лет достаточно детально исследовался гидратированный диоксид титана, как сорбент для извлечения урана из морской воды. Необходимо отметить, что наилучшими сорбционными характеристиками обладают смешанные титан оксидные сорбенты, за счёт внедрения в ходе синтеза инертной добавки в виде оксида циркония (6 %) и др., что оказывает существенное влияние на изменение сорбционных качеств диоксида титана (почти вдвое увеличивает его

кинетические и равновесные характеристики, значительно изменяя все энергетические параметры процесса сорбции [8–12]).

Для избирательного концентрирования радионуклидов из нейтральных природных вод применяются также комплексообразующие сорбенты с фосфорнокислыми, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными и другими группами, способные связать радионуклиды в соответствующие комплексные соединения и эффективно выделить их из природных вод с высоким содержанием солей и в присутствии природных лигандов [13].

В настоящее время сорбционное извлечение металлов из растворов волокнистыми сорбентами, характеризующимися хорошими кинетическими свойствами и высокими коэффициентами распределения элементов при сорбции, позволяет успешно применять их для концентрирования и разделения микроэлементов из природных вод и других растворов как в статических, так и в динамических условиях [14]. Развитая поверхность, обеспечивающая хорошие сорбционные и кинетические свойства волокнистых сорбентов, выгодно отличает их от гранульных сорбентов, т. к. они удобны для практического использования как в статических условиях (требуется небольшое количество сорбента, особенно, когда нет необходимости сорбент регенерировать), так и в динамическом, в колоночном варианте, для концентрирования микроэлементов из больших объёмов растворов, когда после сорбции обычно элементы элюируют и далее анализируют [15–16].

Нейтронно-активационным методом определение проводят непосредственно на сорбенте без элюирования или разрушения, что повышает экспрессность методов и уменьшает загрязнение посторонними примесями.

Подбором сорбента и условий сорбции обеспечивается отделение микроэлементов от больших количеств макрокомпонентов. Разделение элементов с помощью волокнистых сорбентов основано на различии в селективности сорбента к металлам, что в свою очередь обусловлено различием в устойчивости комплексов, образуемых металлами в фазе сорбента.

Селективность сорбента определяется прежде всего природой функционально-аналитических групп. Селективные свойства сорбентов характеризуют рядами селективности. Наличие карбоксильных групп обуславливает комплексообразующие свойства ионита. Ионы металлов

Zn, Cd, Pb, Cu, U и др. образуют с ацетат-ионами комплексы различной прочности. Так, например, прочность моноацетатных комплексов увеличивается в ряду: $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < UO_2^{2+}$. Примерно, по данным Грегора, в том же направлении растёт прочность полиакрилатных комплексов. Интересно, что прочность сульфаток комплексов указанных металлов практически одинакова.

Наглядной формой выражения селективности сорбента является зависимость коэффициентов распределения элементов от pH и концентрации компонента.

Наличие в ионообменных волокнах комплексобразующих группировок приводит к повышенному сродству этих ионитов к ионам металлов, такие соединения проявляют специфические свойства и обладают высокой селективностью к отдельным ионам металлов.

Наиболее эффективные сорбенты урана, известные к настоящему времени, содержат амидоксимные (АО) или имид-диоксимные (H_3IDO) функциональные группы, способные связывать уранил-ионы (UO_2^{2+}) – именно в этой форме уран чаще всего содержится в морской воде. К полиакрилонитрильным, (ПАН)-волокнам прививают H_3IDO -группу, избирательную к уранил-иону. Адсорбционная ёмкость таких модифицированных полимеров может превышать 4 г урана на один грамм адсорбента [17]. Использование функциональных АО-групп, хотя и значительно повысило эффективность извлечения урана и считается наиболее перспективным подходом для извлечения урана из морской воды, однако внедрение АО-групп является сложным и дорогостоящим процессом. Кроме того, на эффективность этих групп существенно влияет воздействие других ионов. Помимо этого, поскольку эти адсорбенты доступны в основном в виде порошков или наночастиц, их регенерация после извлечения урана является затруднительной.

Не все известные материалы, поглощающие уран, могут использоваться в промышленном извлечении урана из морской воды, т. к. они часто более прочно связываются с ионами ванадия (VO^{3+}), содержание которых в воде превышает содержание урана [18], что очень затратно, потому что необходимо отделять уран от ванадия после сорбции.

Исследователи из национальной лаборатории ОК-Ридж и национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли под руководством А. Иванова и Джана Арнольда обратили внимание на сидерофоры – железопереносящие белки. Это

класс хелатообразующих соединений с азотными и кислородными донорными группами, используемые некоторыми видами бактерий и грибов как резервуары для секвестирования избытков железа, рассматриваются как потенциальные лиганды для связывания *f*-элементов, к которым относится уран [19]. Авторами синтезирована искусственная сидерофора – бис[гидрокси(метил)амино]-4мордолин1,3-триазин (H_2BHT). Затем они модифицировали сополимер – этилен с акриловой кислотой, связав с ним этот лиганд. Несмотря на относительно низкую ёмкость материала – 0.1 г урана на 1 г сорбента, содержание ванадия на сорбцию урана не влияло, т. е. H_2BHT более избирателен к ионам урана, чем к ионам ванадия. В этом направлении ведутся дальнейшие работы [20–22].

Среди новейших достижений можно отметить работы авторов [23–25]. Учёными разработан ряд новых высокоселективных к урану пористых материалов с определёнными характеристиками порами и функциональными группами (гидроксильные, карбоксильные, амидоксимные, фосфатные и т. д.). Активные группы, координируясь в этих пористых материалах, образуют специфические участки для связывания урана, которые в сравнении с другими ионами обладают более высоким сродством и селективностью к ионам уранила (UO_2^{2+}).

Наряду с исследованиями свойств традиционных сорбентов изучаются адсорбционно-фотокаталитические и адсорбционно-электрокаталитические материалы, содержащие в своих каркасах как специфические адсорбционные участки, так и фотокаталитические или электрокаталитические фрагменты. Эти инновационные стратегии позволяют преобразовать ионы уранила в сорбируемые твёрдые продукты (такие, как UO_2 или $Na_2O(UO_3 \cdot H_2O)$), что повышает высокоэффективное извлечение урана, а также устойчивость их к биообрастанию. Разработка таких пористых материалов является прорывом в области селективного извлечения урана из морской воды [23].

Поскольку эффективность извлечения урана зависит от наличия активных адсорбционных участков в адсорбентах, то для улучшения сорбционной способности необходима максимизация коэффициента использования связующих участков. С этой целью в сорбент (содержащий, как амидоксимные, так и карбоксильные группы) внедряют микроредокс реакторы, функционирующие по принципу конверсии $Cu(\varepsilon) Cu(\varepsilon\varepsilon)$,

также 0.01 г воздушно-сухого волокна, одновременно фиксировалось время начала опыта. Через определённые промежутки времени из реакционного сосуда отбирали пробы раствора (по 0.025 мл) и анализировали на содержание урана α -радиометрическим методом.

На основании исходной концентрации урана в растворе в каждый момент времени рассчитывали концентрацию урана в растворе в заданное время τ ($C_{p,\tau}$), количество сорбированного урана в твёрдой фазе ($C_{T,\tau}$) и величину коэффициента распределения урана в системе в заданное время (Kd, τ) по формулам:

$$C_{p,\tau} = C_{p,исх} \frac{J_{p,t}}{J_{p,исх}}, \tag{1}$$

$$C_{T,\tau} = \frac{C_{p,исх} \cdot V}{m} \left(1 - \frac{J_{p,\tau}}{J_{p,исх}} \right), \tag{2}$$

$$Kd, \tau = \frac{V}{m} \left(\frac{J_{p,исх}}{J_{p,\tau}} - 1 \right), \tag{3}$$

где $J_{p,исх}$ и $J_{p,\tau}$ – исходная и определённая по истечении заданного времени α -радиоактивность раствора, имп; $C_{p,исх}$ и $C_{p,\tau}$ – исходная концентрация урана и концентрация в заданное время в растворе, моль/л; V – объём раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Все кинетические зависимости удовлетворительно описывались обобщённым кинетическим уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова с использованием соотношения Саковича [1]. Обработку параметров уравнения производили методом наименьших квадратов.

Важную информацию о процессах сорбции можно получить при исследовании термодинамики сорбции заданного вещества на основании

температурных зависимостей равновесных коэффициентов распределения или изотерм сорбции при различных температурах. На основании экспериментальных данных сорбция урана волокном ФОРПАН от времени, при достижении равновесия «сверху» и «снизу» за время $1.4 \cdot 10^4$ с изменялась незначительно, что позволило считать представленные коэффициенты распределения (K_d) в табл. 1 равновесными, а величины C_p и C_T , принимали за равновесные и обозначали соответственно $C_{p,\infty}$ и $C_{m,\infty}$.

Ниже на рис. 1, на основании экспериментальных результатов табл. 1 приведены зависимости равновесных коэффициентов распределения урана ($K_{d,\infty}$, мл/г) от равновесной концентрации урана в растворе ($C_{p,\infty}$, моль/мл) при различных температурах. Экстраполируя эти зависимости до любых заданных равновесных концентраций урана в растворе, можно получить для каждой из них уравнение вида:

$$\ln K_{d,\infty} = a + b \ln C_{p,\infty}, \tag{4}$$

где $K_{d,\infty}$ – равновесный коэффициент распределения урана в системе, мл/г, параметры a и b – постоянные величины для данного значения pH исходного раствора, рассчитанные математической обработкой методом наименьших квадратов (приведены в табл. 2).

Уран в морской воде находится в растворённом состоянии в виде устойчивого трикарбонат-уранилатного комплекса при pH > 7.5, с содержанием карбонат-ионов больше, чем $n \cdot 10^{-6}$ М. При содержании карбонат-иона меньше $n \cdot 10^{-6}$ М и pH < 7.5 он диссоциирует за счёт образования в растворе высоких концентраций бикарбонат-ионов не взаимодействующих с ураном.

Определение содержания HCO_3^- групп проводили по методике Резникова, модифицирован-

Таблица. 1. Сорбция U^{255} из модельных растворов с $C_{p,исх} = (3.36 \cdot 10^{-5} - 7.13 \cdot 10^{-4})$ моль/л полиамфолином

Сорбент, структурная формула звена, активные группы	Краткая характеристика сорбента, СОЕ, ммоль/г	Исходная концентрация раствора, $C_{p,исх}$, моль/л	Равновесный коэффициент распределения $K_{d,\infty}$, мл/г				Равновесное время, $t_{\infty,C}$
			Температура, К				
			293	308	232	338	
$\begin{array}{c} \text{ФОРПАН} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{COOH}-\text{C}- \\ \\ \text{NHCH}_2\text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{COOH}, \text{C}-\text{NH} \end{array}$	Получен синтезом карбоксилированного ПАН-волокна формальдегидом, $\text{COE}_{\text{NaOH}} = 2.0$	$3.36 \cdot 10^{-5}$	6670	11195	21764	32260	$1.4 \cdot 10^4$
		$1.15 \cdot 10^{-4}$	4496	7336	13068	16224	
		$2.7 \cdot 10^{-4}$	2165	3544	4124	8773	
		$7.13 \cdot 10^{-4}$	1232	1881	2342	3149	

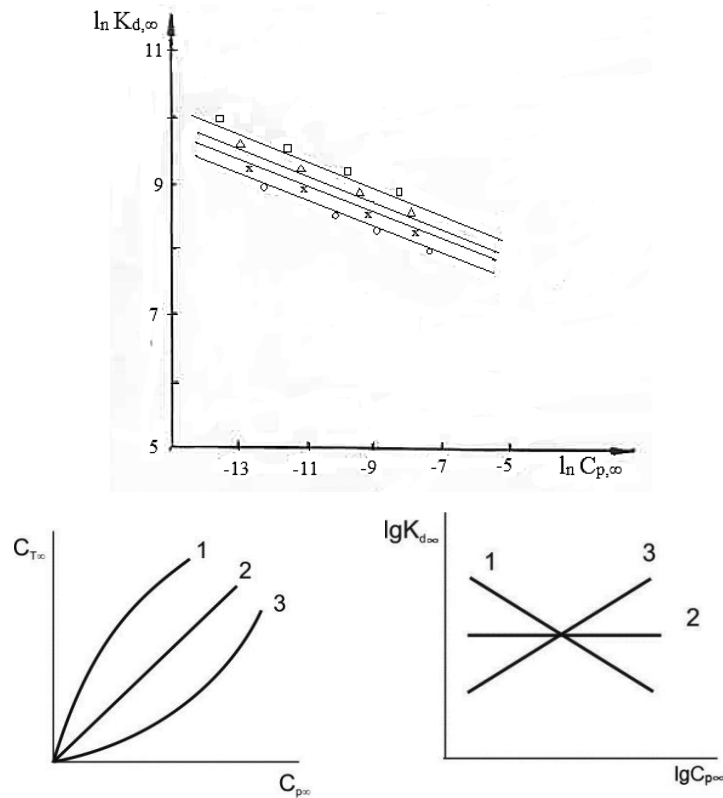


Рис. 1. Изотерма сорбции урана в виде зависимости равновесных коэффициентов распределения ($K_{d,\infty}$) мл/г от равновесной концентрации урана в растворе ($C_{p,\infty}$, моль/л) волокном ФОРПАН; 1 – 293 К; 2 – 308 К; 3 – 323 К; 4 – 338 К

Таблица 2. Параметры уравнения $\ln K_{d,\infty} = a + b \ln C_{p,\infty}$ (4) для четырех концентраций при заданной температуре. Значения ёмкостей (моль/г), рассчитанные с обобщёнными параметрами уравнения (6)

Волокно	T, К	$\ln K_{d,\infty}$, мл/г	$\ln C_{p,\infty}$, моль/л	рН $C_{p,\infty}$	Параметры уравнения (4)		Значение ёмкости по уравнению (6)	
					a	b	$\ln C_{B,\infty}$	моль/г
ФОРПАН	293	8.79	-12.13	5.1	3.72	-0.42	-10.87	$1.9 \cdot 10^{-5}$
		8.4	-10.77	7.22			-10.07	$4.2 \cdot 10^{-5}$
		7.68	-9.36	7.32			-9.25	$9.6 \cdot 10^{-5}$
		7.12	-8.05	7.42			-8.49	$2.1 \cdot 10^{-4}$
	308	9.3	-12.8	5	4.14	-0.41	-11.14	$1.45 \cdot 10^{-5}$
		8.97	-11.19	7.7			-10.23	$3.2 \cdot 10^{-5}$
		8.17	-9.95	7.8			-9.52	$7.3 \cdot 10^{-5}$
		7.54	-8.31	8.22			-8.60	$1.8 \cdot 10^{-4}$
	323	9.99	-13.43	5.1	3.64	-0.47	-11.38	$1.1 \cdot 10^{-5}$
		9.48	-11.71	7.7			-10.43	$2.9 \cdot 10^{-5}$
		8.34	-10.75	7.45			-9.90	$4.2 \cdot 10^{-5}$
		7.76	-8.45	7.85			-8.60	$1.8 \cdot 10^{-4}$
	338	10.38	-13.80	4.9	4.03	-0.45	-11.47	$1.0 \cdot 10^{-5}$
		9.69	-9.77	7.3			-9.29	$91 \cdot 10^{-5}$
		9.08	-8.48	7.7			-8.59	$1.8 \cdot 10^{-4}$
		8.05	-8.79	8.32			-8.44	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Средние значения параметров \bar{a} и \bar{b} уравнения (4) $a = (3.88 \pm 0.3)$; $b = -0.43 \pm 0.038$

ной для условий нашего эксперимента [28], результаты которого представлены в табл. 3.

Расчет величин энтропии и энтальпии процесса сорбции урана на исследуемом волокне ФОРПАН проводили из экспериментальных результатов зависимости равновесного коэффициента распределения урана от температуры. Такие зависимости были получены для различных исходных концентраций урана в растворах с pH 7.85 и представлены на рис. 2.

3. Результаты и обсуждение

Представленная на рис. 1 зависимость $\ln K_{d,\infty} \rightarrow \ln C_{p,\infty}$ – это аналогично [29] принятое представление изотермы вида $C_{T,\infty} \rightarrow C_{p,\infty}$, которая может с успехом заменена представлением в логарифмических координатах, позволившим легко, с помощью экстраполяции, оценивать ёмкость сорбента при любой равновесной

концентрации элемента в растворе для любой формы изотермы сорбции.

Рассчитанные значения параметров изотермы сорбции урана из модельных растворов представлены в табл. 2.

Дальнейшей математической обработкой значений параметров a и b уравнения (4) от температуры ($a \rightarrow \frac{1}{T}$ и $b \rightarrow \frac{1}{T}$) выведено обобщённое уравнение, позволившее рассчитать равновесный коэффициент распределения K_d (мл/г), связанный с температурой и равновесной концентрацией раствора (моль/л), а также ёмкость волокна по урану (моль/г) при его сорбции из модельных растворов морской воды с pH 7.85–7.9 в широком интервале равновесных концентраций урана в растворе ($1.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-9}$ моль/л) и температур (293–338 К):

Таблица 3. Сорбция урана из модельных карбонатсодержащих растворов на волокне ФОРПАН при $T = 293.15$ К. Результаты определения содержания бикарбонат-ионов и урана в растворах и сорбентах

Исходная концентрация урана в растворах моль/л	$3.36 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$7.13 \cdot 10^{-4}$
pH исходного раствора	7.85	7.87	7.89
Концентрация урана в равновесном растворе после сорбции, моль/л	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$3.21 \cdot 10^{-4}$
Концентрация урана в сорбенте, моль/г	$2.92 \cdot 10^{-5}$	$9.41 \cdot 10^{-5}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$
pH равновесного раствора	5.1	7.2	7.38
Концентрация иона HCO_3^- в исходном растворе, моль/л	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$5.25 \cdot 10^{-3}$	$3.01 \cdot 10^{-2}$
Концентрация иона HCO_3^- в растворе после сорбции, моль/л	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$6.41 \cdot 10^{-3}$	$4.16 \cdot 10^{-2}$

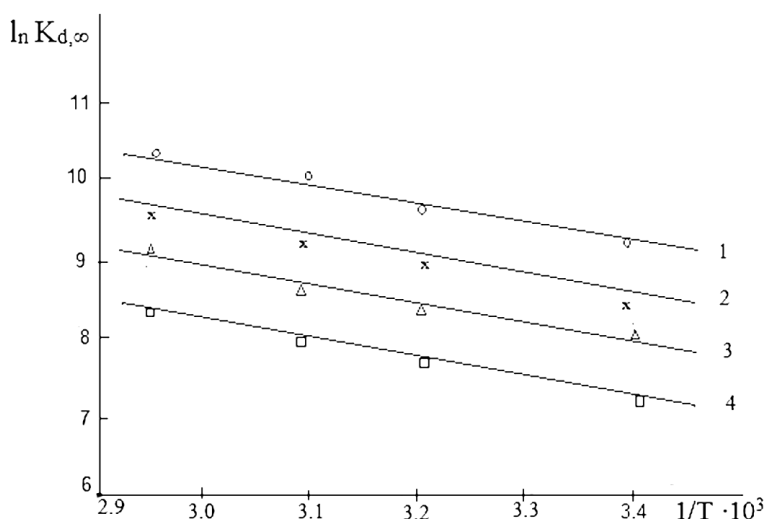


Рис. 2. Температурные зависимости равновесного коэффициента распределения сорбции урана волокном ФОРПАН при различной исходной концентрации урана в растворе: 1 – $3.36 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $1.15 \cdot 10^{-4}$ М; 3 – $2.73 \cdot 10^{-4}$ М; 4 – $7.14 \cdot 10^{-4}$ М

$$\ln K_d = (5,271 - 0,72 \ln C_{p,\infty}) - (437,68 - 89,52 \ln C_{p,\infty}) / T. \quad (5)$$

На основании уравнения (5) можно записать:

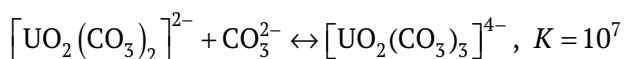
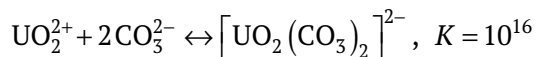
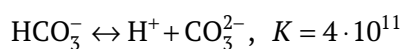
$$\ln C_{T,\infty} = (-5,271 + 0,28 \ln C_{p,\infty}) + (437,68 + 89,52 \ln C_{p,\infty}) / T. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) значение концентрации урана по воде Каспийского моря $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в виде $\ln C_{p,M.B} = -12.89$ получим значение емкости по морской воде ($C_{T,M.B}$):

$$\ln C_{T,M.B} = -11,31;$$

$$C_{T,M.B} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ моль / г} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ г / г} \quad (7)$$

Сорбция урана из природных вод и карбонатных систем активно протекает как с участием анионитов, так и катионитов. Однако в одних и тех же условиях поглощение урана катионитами объясняется авторами [30] тем, что присутствие ионообменника смещает равновесия между карбонатным комплексом и продуктами гидролиза уранил-иона. Необходимо считаться с участием иона HCO_3^- в системе карбонатных равновесиях, взаимосвязанных с pH раствора и определяющих связывание урана в уранилкарбонатные комплексы по реакциям:



Из сопоставления констант равновесия указанных реакций видно, что в области близких к нейтральным и щелочным значениям pH уже небольшого избытка карбонатов сверх стехиометрического оказываются достаточным для практически полного связывания урана в уранилкарбонатные анионы [31].

Карбоксильные группы волокна ФОРПАН, являясь группой кислотной природы, подчиняясь механизму диссоциации карбоксильных катионов [32], в зависимости от pH раствора частично или полностью диссоциируют и ответственны за сорбцию урана в результате ионного обмена. Группами основной природы являются аминогруппы, которые ответственны за образование координационной связи при сорбции в слабокислой среде с pH 3–5. Учитывая это, появление отрицательного заряда в щелочных

средах и положительного в кислых для волокна ФОРПАН можно представить следующими уравнениями реакции:



В начальный момент контакта волокна с карбонатсодержащим раствором с pH 7.85 волокно заряжается отрицательно за счёт протолиза карбоксильной группы по реакции (а), при этом происходит понижение pH раствора и расщепление трикарбонатуранилатного комплекса. В этом случае проявляется ионообменная активность COOH^- -групп, а также в растворах с нейтральными и слабощелочными pH возможно образование устойчивых карбоксильных комплексов урана. В более кислых средах карбоксильные группы протонируются и не способны образовывать прочные связи с ураном, в то время, как в щелочной среде уран может образовывать сложные комплексные соединения, включая гидроксидные комплексы $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3$, способные конкурировать с карбоксильными. В результате смещения pH-среды в область низких значений pH (~ 5–5.5) процесс начинает протекать по реакции (б), в ходе которой происходит реализация двух типов связи лигандных групп волокна (ионной и координационной), т. к. в кислой среде аминогруппа протонирует и приобретает положительный заряд, превращаясь в ион аммония ($-\text{NH}_3^+$), способный участвовать в комплексобразовании, однако в щелочной среде она теряет протон и становится нейтральной, что тормозит дальнейшему процессу комплексобразования, или возможно происходит десорбция комплекса, что отражается на смещении равновесия между формами существования урана в присутствии волокна [33].

Из полученных экспериментальных данных следует, что в период контакта раствора с депротонизированным волокном из слабо щелочных и кислых растворов сорбция характеризуется высокими коэффициентами распределения (табл. 1), что можно отнести за счёт увеличения в растворе HCO_3^- . Отмеченное увеличение концентрации и pH растворов, а также понижение сорбции урана (выход на равновесие), подтверждает отсутствие корреляции между ураном и карбонат-ионами в волокне. С повышением концентрации урана и pH раствора процесс протекает с увеличением ионообменного механизма.

Аналогичное явление в процессе сорбции обнаружено и в работе [34] при исследовании сорбции урана (VI) на гетите спектрами рентгеновского поглощения (EXAFS), когда в присутствии карбонат-ионов в растворе обнаружено усиление сорбции урана при низком pH с образованием комплексов: $(> \text{FeOH})_2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})$; $\text{FeOCO}_2\text{UO}_2$ и $(> \text{FeOH})_2 \text{UO}_2\text{CO}_3$, которые десорбировались при повышении pH раствора и не фиксировались спектрами EXAFS. С учетом этих комплексов авторами разработана термодинамическая модель поверхностного комплексообразования на гетите, отвечающая полученным их экспериментальным данным по сорбции урана из водных растворов.

Для исследования термодинамики процесса сорбции урана из карбонатсодержащих растворов, моделирующих морскую воду, вначале обрабатывали уравнение:

$$\ln K_d = A - B \frac{1}{T} \quad (8)$$

методом наименьших квадратов для различных исходных концентраций ($3.36 \cdot 10^{-5} \div 7.13 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в виде зависимости $\ln K_d - \frac{1}{T}$ от каждой

температуры (293, 308, 323, 338 К). Дальнейшей обработкой параметров A и B от исходной концентрации в виде $(A - \ln C_{p,\text{исх}})$ и $(B - \ln C_{p,\text{исх}})$, где $A = A' + B'$ [$A = (-1.17) + (-2.17)$] и $B = A'' + B''$ [$B = 1276.7 + 472$], получены обобщенные значения параметров для любой исходной концентрации:

$$A = A' + A'' \ln C_{p,\text{исх}}, \quad (9)$$

$$B = B' + B'' \ln C_{p,\text{исх}}. \quad (10)$$

В результате математической обработки всей совокупности полученных зависимостей было выведено обобщенное полуэмпирическое термодинамическое уравнение, связывающее равновесный коэффициент распределения урана в системе ($K_{d,\infty}$), исходную концентрацию и температуру проведения сорбционного эксперимента в виде:

$$\ln K_d = A' + A'' \ln C_{p,\text{исх}} - \frac{B' + B'' \ln C_{p,\text{исх}}}{T} \quad (11)$$

Подставив в уравнение (11), рассчитанные значения параметров: $A' + A'' \ln C_{p,\text{исх}} = (-1.17) + (-1276.7) \ln C_{p,\text{исх}}$ и $B' + B'' \ln C_{p,\text{исх}} = (2.17) + 472 \ln C_{p,\text{исх}}$, получено обобщенное уравнение термодинамики процес-

са сорбции урана из модельных растворов морской воды в широком интервале исходных концентраций урана ($3.36 \cdot 10^{-5} - 7.13 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и температур (293–338 К) при pH 7.85 для волокна ФОРПАН:

$$\ln K_d = (-1.17) + (-1276.7 \cdot \ln C_{p,\text{исх}}) - (2.17 + 472 \cdot \ln C_{p,\text{исх}}) / T. \quad (12)$$

Значение коэффициента распределения урана по воде Каспийского моря, ($K_{dM.B}$) с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($\ln C_{p,M.B} = -12.89$), при $T = 293.3$ К, рассчитанное по уравнению (12), равно $\ln K_{dM.B} = 9.7$; $K_{dM.B} = 1.6 \cdot 10^4$ мл/г.

Значения параметров $A = A' + A'' \ln C_{p,\text{исх}}$; $B = B' + B'' \ln C_{p,\text{исх}}$, уравнения (12), соответствуют параметрам известного соотношения:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (13)$$

где K_d – равновесный коэффициент распределения урана в системе, мл/г; ΔS – энтропия реакции сорбции урана, Дж/моль·град; ΔH – энтальпия реакции сорбции урана, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.3143 Дж/моль·град; T – температура эксперимента, К.

Для расчёта изменения свободной энергии Гиббса была использована формула:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (14)$$

Как следует из табл. 4, значение энтальпии $\Delta H < 0$, отрицательное, т. е. процесс экзотермический, с выделением тепла. Теплота реакции сорбции урана исследуемым волокном оценивается величинами в интервале $-28 \div -40$ кДж/моль. Эти величины значительно ниже теплоты хемосорбционных реакций $50 \div 80$ кДж/моль и близки к энтальпиям, характерным для ионообменных реакций, т. е. процесс сорбции урана из карбонатсодержащих растворов волокном ФОРПАН протекает по механизму ионного обмена, наряду с которым имеет место и комплексообразование.

4. Выводы

На основании исследования основных закономерностей равновесной сорбции урана исследуемым волокном установлено, что экспериментально определенные коэффициенты распределения урана в интервале температур 293–338 К являются равновесными. Установлено, что в период контакта волокна с карбонатсодержащим раствором урана происходит резкое понижение pH 7.86 раствора и расщепление трикарбонату-

Таблица 4. Параметры уравнения (8) для различных исходных концентраций модельных растворов и значения величин энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса реакции сорбции урана на волокне ФОРПАН ($T = 298.16$ К), рассчитанные на основе обобщенных параметров $A = A' + A'' \ln C_{p,исх}$; $B = B' + B'' \ln C_{p,исх}$

$C_{p,исх}$ mol/l	$\ln C_{p,исх}$	$A =$		$B =$		$A^{gener.} =$	$B^{gener.} =$	ΔS	ΔH	ΔG
		$A' + B' \ln C_{p,исх}$	$A'' + B'' \ln C_{p,исх}$	$A' + B' \ln C_{p,исх}$	$A'' + B'' \ln C_{p,исх}$					
$3.36 \cdot 10^{-5}$	-10.3	20.907	-3584	13148	-4859	109.32	-40400	-72.998		
$1.15 \cdot 10^{-4}$	-9.1	18.609	-2887	11610	-4293	96.535	-35694	-64.477		
$2.73 \cdot 10^{-4}$	-8.2	17.350	-2843	10462	-3868	87.015	-32162	-58.1		
$7.13 \cdot 10^{-4}$	-7.2	14.009	-2013	9237	-3415	76.801	-28394	-51.292		

ранилатного комплекса за счет протолиза карбоксильных групп. Этот период характеризуется высокими коэффициентами распределения урана и с увеличением в растворе HCO_3^- , что подтверждает отсутствие корреляции между ураном и карбонат-ионами в волокне.

Рассчитана ёмкость волокна по урану (моль/г) при сорбции его из модельных растворов, приготовленных на основе воды Каспийского моря в интервале исследуемых концентраций и температур, а также рассчитана ёмкость сорбента ФОРПАН относительно урана по воде Каспийского моря ($1.22 \cdot 10^{-5}$ моль/г = $2.9 \cdot 10^{-3}$ г/г) и $K_{дм,в} = 1.6 \cdot 10^4$ мл/г при $T = 293.3$ К.

Получено обобщённое полуэмпирическое термодинамическое уравнение сорбции урана исследуемым волокном, связывающее равновесный коэффициент распределения урана в системе, исходную концентрацию и температуру проведения сорбционного эксперимента при заданных условиях, параметры которого позволили рассчитать энтропию, энтальпию и энергию Гиббса процесса сорбции урана волокном ФОРПАН. При этом значения энтальпии ($\Delta H < 0$) отрицательные, т. е. процесс экзотермический, протекает с выделением тепла. Теплота реакции сорбции урана исследуемым волокном оценивается величинами в интервале $-28 \div -40$ кДж/моль, значения которых оказались значительно ниже хемосорбционных процессов, т. е. более соответствуют ионообменным, наряду с которыми протекает и комплексобразование.

На основании проведенных исследований особенностей равновесной сорбции урана из модельных карбонатсодержащих растворов и полученных результатов можно рекомендовать волокно ФОРПАН в целях извлечения урана из разбавленных карбонатсодержащих растворов природных вод, в частности, из воды Каспийского моря, с содержанием урана $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в интервале относительно низких температур

$20 \div 35$ °С.

Заявленный вклад авторов

Рагимли М. А. – идея, написание статьи, научное редактирование текста; Мамедова С. Р. – поиск и участие в анализе литературных данных, в составлении рисунков и таблиц.

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. Рагимли М. А., Нуриев А. Н. Сорбция урана из карбонатсодержащих растворов карбоксилированным волокнистым сорбентом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 436–443. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20931239>
2. Wang F., Liu Q., Li R., ... Wang J. Selective adsorption of uranium (VI) onto prismatic sulfides from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;490: 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.045>
3. Перлова О. В., Текменжи Е. И., Перлова Н. А., Поликарпов А. П., Извлечение и концентрирование соединений урана (VI) из нитратных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях. *Вопросы химии и химической технологии*. 2019;5:104–111. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-104-111>
4. Zidan W. I., Abo-Aly M. M., Elhefnawy O. A., Bakier E. Batch and column studies on uranium adsorption by Amberlite XAD-4 modified with nano-manganese dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015;304(2): 645–653. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3833-3>
5. Dzyazko Yu. S., Perlova O. V., Perlova N. A., ... Palchik A. V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment* 2017;69: 142–152. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0686>
6. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U (VI) compounds. *Springer Proceedings in Physics* 2018;210: 3–15. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1

7. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. M., Orlovskaya L. A. Sorption of bivalent ions by a fibrous chelating ion exchanger and the structure of sorption complexes. *Reactive and Functional Polymers*. 2011;71(1): 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.003>
8. Мясоедов Б. Ф., Нуриев А. Н., Новиков Ю. П., ... Малых Т. Г. Исследование по сорбции урана из карбонат-содержащих растворов неорганическими сорбентами. VII. Термодинамика сорбции урана на титансодержащих сорбентах с разупорядоченной структурой. *Радиохимия*, 1984;26(3): 285–288.
9. Нуриев А. Н., Акперов Г. А., Мамедов Р. М., Джаббаров З. А., Рагимли М. А., Эфендиева Ш. З. Исследование сорбции урана из карбонатсодержащих растворов неорганическими сорбентами. Кинетика и термодинамика сорбции урана на титан-олово и титан-марганец-содержащих сорбентах. *Радиохимия*, 1998;40: 256–258.
10. Нуриев А. Н., Рагимли М. А. Влияние механической обработки на структуру и сорбционные свойства титан-цирконий содержащего сорбента при сорбции урана из моделирующих состав морской воды растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017;19(13): 400–407. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/217>
11. Смирнова В. В. Влияние структуры, свойств и обработки поверхности на сорбционную активность диоксида титана. *Современные проблемы науки и образования*. 2012; 5: 1–7. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18318988>
12. Смирнова В. В., Ильин А. П. Влияние постоянного электрического поля на сорбционные свойства диоксида титана. *Фундаментальные исследования* 2013;6-6: 1366–1371. Режим доступа: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=31742>
13. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Российский химический журнал им. Д. И. Менделеева*. 2006;1(5): 55. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9316663>
14. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers. In: *Ion exchange technology I: theory and materials*. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer Science business Media. 2012. 199–271. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
15. Перлова О. В., Сазонова В. Ф., Перлова Н. А., Поликарпов А. П. Сорбция соединений урана (VI) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 из кислых сред. *Вода: химия и экология* 2016;3: 53–59. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26696988>
16. Sazonova V. F., Perlova O. V., Perlova N. A., Polikarpov A. P. Sorption of uranium (VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions. *Colloid Journal*. 2017;79(2): 270–277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
17. Sun Q., Aguila B, Perman J., ... Ma S. Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste. *Nature Communications*. 2018;9: 1644. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04032-y>
18. Ivanov A. I., Leggett C. J., Parker B. F., ... Rao L. Origin of the unusually strong and selective binding of vanadium by polyamidoximes in seawater. *Nature Communications*. 2017; 8: 1560. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01443-1>
19. Mullen L., Gong C., Czerwinski K. Complexation of uranium (VI) with the siderophore desferrioxamine B. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2017;273: 683–688. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0931-5>
20. Abney C. W., Mayes R. T., Saito T., Dai S. Materials for the recovery of uranium from seawater. *Chemical Review*. 2017;117: 13935. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00355>
21. Hadjithoma S., Papanikolaou M. G., Leontidis E., Kabanos T. A., Keramidis A. D. Bis (hydroxylamino)triazines: high selectivity and hydrolytic stability of hydroxylamine-based ligands for uranyl compared to vanadium (V) and iron (III). *Inorganic Chemistry*. 2018;57: 7631. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00582>
22. Parker B. F., Zhang Z., Rao L., Arnold J. An overview and recent progress in the chemistry of uranium extraction from seawater. *Dalton. Transactions*. 2018; 47: 639. <https://doi.org/10.1039/C7DT04058J>
23. Hao M., Xie Y., Chen Z., ... Wang X. Promising porous materials for uranium extraction from seawater. *Fundamental Research*. 2026;6(1): 170–172. <https://doi.org/10.1016/j.fmr.2024.03.004>
24. Zhang Y., Wang Y., Dong Z., ... Liu Y. Boosting uranium extraction from Seawater by microredox reactors anchored in a seaweed-like adsorbent. *Nature Communications*. 2024;15: 9124. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-53366-3>
25. Zhang D., Liu L., Zhao B., Wang X., Pang H., Yu S. Highly efficient extraction of uranium from seawater by polyamide and amidoxime cofunctionalized MXene. *Environmental Pollution*. 2023;15: 120826. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120826>
26. Nekrasova N.A., Kudryavtseva S.P., Milyutin V.V., Chuveleva E.A., Firsova L.A., Gelis V.M. Sorption of uranium from nitric acid solutions on various ion exchangers. *Radiochemistry*. 1984;50(2): 183–185. <https://doi.org/10.1134/s1066362208020173>
27. Sazonova, V. F., Perlova, O. V., Perlova, N. A., Polikarpov A. P. Sorption of uranium(VI) compounds on fibrous anion exchanger surface from aqueous solutions. *Colloid Journal*. 2017;79: 270–277. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020132>
28. Лаптев Ф. Ф. *Анализ воды*. М.: Гостгеолтехиздат. 1985; 42с.
29. Yang L., Li Y., Chen D., ... Tang J. Efficient cooperative extraction uranium(VI) from aqueous solution and seawater by a novel phosphate/amidoxime chitosan-based adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;61: 105197 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105197>
30. Guidez J., Gabriel S. Extraction of uranium from seawater: a few facts. *EPJN - Nuclear Sciences & Technologies*, 2016;2: 10. <https://doi.org/10.1051/epjn/e2016-50059-2>
31. Shi S., Liu J., Shu J., ... Lan T. Uranium(VI) adsorption from carbonate solutions using cetyltrimethylammonium bromide modified purified-bentonite-MOF composite. *Applied Clay Science*. 2023;241: 106986. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106986>
32. Хохлов В. Ю., Селеменев В. Ф., Загородний А. А., Моисеева И. В. Механизм диссоциации карбоксильных катионов. *Журнал физической химии*. 1995;69(12): 2138–

2141. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23630562>

33. Kersten B., Akolkar R., Duval C. E. An electrochemical technique for sensing uranium adsorption and desorption. *Analytica Chimica Acta*. 2023; 1284: 342003. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342003>

34. Herman D. M., Peacock C. L., Hubbard G. Ch. Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008;72: 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.023>

Сведения об авторах

Манзар Ахмед гызы Рагимли, к. х. н., доцент, вед. н. с. Института катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0004-8621-214X>

ragimlimanزار1950@mail.ru

Севиндж Рагим гызы Мамедова, к. х. н., доцент, с. н. с. Института катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0006-9608-8976>

edu.office@kqki.science.az

Поступила в редакцию 28.04.2026; одобрена после рецензирования 12.12.2025; принята к публикации 15.12.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54-161:546.24: 546.06

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

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>**Кристаллизационная устойчивость и оптические свойства стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %)****Е. А. Тюрина¹, А. П. Вельмузов^{1✉}, М. В. Суханов¹, А. Д. Плехович¹, Д. В. Фукина², В. С. Ширяев¹**¹ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых Российской академии наук», ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022, Российская Федерация**Аннотация**

Цель статьи: Стекла на основе теллурида германия являются перспективными оптическими материалами для среднего инфракрасного диапазона. Это обусловлено их широкой областью прозрачности и большим показателем преломления. Склонность таких стекол к кристаллизации, ограничивающая практическое применение, требует поиска новых составов и изучения их свойств. Целью работы было исследование кристаллизационной устойчивости и оптической прозрачности стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %) как новых материалов для волоконной оптики.

Экспериментальная часть: Стекла были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным микроанализом, и спектроскопией ближнего и среднего инфракрасного диапазонов.

Выводы: Основной вывод работы заключается в установлении высокой кристаллизационной устойчивости исследованных стекол при содержании йодида серебра 5–15 мол. %. Это позволяет рассматривать такие стекла в качестве одних из наиболее перспективных материалов для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 4–15 мкм.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; йодид серебра; инфракрасные материалы; кристаллизация; оптическая прозрачность

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Проект № 25-13-20046, <https://rscf.ru/project/25-13-20046/>.

Для цитирования: Тюрина Е. А., Вельмузов А. П., Суханов М. В., Плехович А. Д., Фукина Д. Г. Кристаллизационная устойчивость и оптические свойства стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ мол. %). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 115–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>

For citation: Tyurina E. A., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., Fukina D. G. Stability against crystallization and optical properties of $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0-15$ mol %) glasses. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 115–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>

✉ Вельмузов Александр Павлович, e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

© Тюрина Е. А., Вельмузов А. П., Суханов М. В., Плехович А. Д., Фукина Д. Г., 2026



1. Введение

Стекла на основе системы Ge – Te относятся к одним из наиболее перспективных оптических материалов для среднего инфракрасного (ИК) диапазона [1]. Они обладают широким окном прозрачности, простирающимся от 2 до 30 мкм (отдельные составы до 35 мкм [2]) и высокими значениями показателя преломления [3]. Волоконные световоды из стекол на основе системы Ge – Te прозрачны вплоть до 16 мкм [4]. Это позволяет использовать их в качестве материалов для изготовления волоконно-оптических сенсоров [4, 5], передачи излучения CO₂ лазера с рабочими длинами волн 9.3 и 10.6 мкм [6], для решения задач, связанных с исследованием космоса [7, 8].

Основным недостатком стекол на основе бинарной системы Ge – Te является выраженная склонность к кристаллизации [9]. Для повышения кристаллизационной устойчивости в их состав добавляют компоненты, способствующие стеклообразованию. Наиболее подходящим среди таких компонентов является йодид серебра. К настоящему времени стекла системы Ge – Te – AgI являются единственными представителями теллуридно-германиевых стеклообразных материалов, не кристаллизующихся при нагревании в ходе анализа методом дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагревания 10 К/мин [10, 11]. Кристаллизационная устойчивость этих материалов позволяет изготавливать из них волоконные световоды. Однако оптические потери в этих световодах имеют высокие значения по сравнению с сульфидно- и селенидно-германиевыми системами [12]. Одной из основных причин этого является частичная кристаллизация образцов при вытяжке волокна [4]. Недавно авторами работы был получен первый среди теллуридных систем волоконный световод из стекла состава $(\text{Ge}_{21}\text{Te}_{79})_{50}(\text{AgI})_{50}$ с оптическими потерями менее 1 дБ/м в спектральном диапазоне 7.2–10.9 мкм [13]. В качестве одного из ключевых направлений дальнейшего снижения оптических потерь в теллуридно-германиевых световодах является оптимизация химического состава стекла. В связи с этим изучение новых стекол на основе системы Ge – Te – AgI является актуальной научной задачей.

Целью работы было исследование кристаллизационной устойчивости и оптической прозрачности стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0–15$ мол. %) как новых материалов для волоконной оптики. Выбор системы обусловлен бо-

лее высокой стеклообразующей способностью стекол Ga – Ge – Te по сравнению с бинарными составами Ge – Te. Внутри системы Ga – Ge – Te одним из наиболее устойчивых к кристаллизации является состав $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ [14], который был выбран за базовый. В литературе имеется единственная публикация по исследованию свойств стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$, результаты которой указывают на неожиданно низкую их устойчивость к кристаллизации [15], что, по мнению авторов, требует уточнения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение стекол

Во избежание разногласий в обозначении химического состава теллуридных стекол, содержащих йодид серебра, которые имеются в литературе (например, [2] и [16]) ниже приведены уравнения, в соответствии с которыми задавали соотношения компонентов:

$$y(\text{Ga}) = 0.1 \times (100 - 2x), \quad (1)$$

$$y(\text{Ge}) = 0.15 \times (100 - 2x), \quad (2)$$

$$y(\text{Te}) = 0.75 \times (100 - 2x), \quad (3)$$

$$y(\text{Ag}) = n(I) = x, \quad (4)$$

где $y(\dots)$ – концентрация компонента, ат. %; x – переменная в формуле $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$.

Для получения стекол использовали галлий марки 6N (ООО «Ланхит», Россия), германий марки 5N (АО «Германий», Россия), теллур 5N («АДВ-инжиниринг», Россия). Йодид серебра получали пропусканием йода 3N (ООО «Химреактив», Россия) над металлическим серебром (ООО «Новосибирский завод редких металлов», Россия) в вакуумированном кварцевом реакторе. Йод предварительно подвергали трехкратной сублимации для удаления примесей металлов и воды.

Стекла получали плавлением шихты в ампулах из кварцевого стекла с внутренним диаметром 7 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Ампулы предварительно промывали смесью плавиковой, соляной и азотной кислот, деионизированной водой, затем сушили и прокаливали в потоке особо чистого кислорода при 980 °С для удаления ОН-групп [17]. Шихту вакуумировали до остаточного давления не более 10^{-3} Па, ампулы запаивали и помещали в печь. Гомогенизирующее плавление шихты проводили при температуре 750–850 °С в зависимости от состава стекла в режиме перемешивающего качания в течение

6-ти часов. Расплав закаливали быстрым погружением ампул в воду, отжиг стекол для снятия механических напряжений проводили при 150–170 °С в течение 30-ти минут, далее охлаждали до комнатной температуры в выключенной печи. Для извлечения образцов ампулы разрезали алмазным диском. Получали стекла составов $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) в форме цилиндрических стержней длиной до 100 мм. Для краткости образцы обозначали GGTAI- x .

2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Стекла исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Netzsch 409 в температурном интервале 50–450 °С в потоке особо чистого азота при скорости нагревания 10 К/мин. Измерения проводили в алюминиевых тиглях, масса навесок в форме кусков неправильной формы составляла около 30 мг. Предварительная калибровка прибора с применением стандартных образцов обеспечивала точность измерения температуры ± 0.1 °С. Погрешность определения температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и начала плавления кристаллов (T_m) составляла ± 2 °С; температуры максимума кристаллизации (T_p) – ± 1 °С. В качестве параметра, характеризующего кристаллизационную устойчивость стекол, использовали общепринятый критерий $\Delta T = T_x - T_g$ [18]. Согласно сложившейся практике, стекла со значением $\Delta T > 120$ °С пригодны для вытяжки волоконных световодов [19].

Для повышения достоверности результатов ДСК анализа, как одного из ключевых методов анализа в данной работе, проводили повторные измерения на дополнительно синтезированных образцах стекол. Стекло состава $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{92}(\text{AgI})_8$ исследовали при скоростях нагревания 2.5 и 5 К/мин.

2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Кристаллизационную устойчивость стекол дополнительно изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ проводили на электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) в отраженных и вторичных электронах. Измерение элементного состава поверхности проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионной приставки с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments). Для исследований использовали образцы в форме дисков с плоскопараллельными полированными гранями. Образцы предва-

рительно отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $T_g + 120$ °С, соответствующей условиям вытяжки волоконных световодов, в течение 1 часа. После отжига образцы повторно полировали для удаления с их поверхности продуктов конденсации пара.

2.4. ИК спектроскопия

Прозрачность стекол в спектральном диапазоне 2–25 мкм исследовали с помощью ИК Фурье-спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) при разрешении 4 см⁻¹. Образцы для измерений имели форму дисков толщиной 2 мм с плоскопараллельными полированными гранями. На основании полученных данных строили спектры коэффициентов поглощения

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{l}, \quad (5)$$

где $T(\lambda)$ – прозрачность; l – длина оптического пути (см), которую принимали равной толщине образца.

Для уточнения положения коротковолновой границы прозрачности стекол проводили дополнительные измерения в спектральной области 1–3 мкм на спектрофотометре UV 3600 (Shimadzu, Япония) при разрешении 2 нм. Энергию прямых оптических переходов и соответствующую ей коротковолновую границу прозрачности определяли по общепринятой для халькогенидных стекол методике в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота излучения [20].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллизационная устойчивость

ДСК кривые нагревания полученных образцов приведены на рис. 1а. На кривых проявляются типичные для стекол интервалы расстекловывания. Для образцов GGTAI-0 и GGTAI-3 наблюдается экзотермический пик кристаллизации стекла и эндотермический пик плавления кристаллов. На кривой образца GGTAI-5 в области 320–340 °С проявляются слабые эндотермические сигналы, природа которых требует уточнения (плавление незначительного количества кристаллической фазы или колебания, связанные, например, с нестационарностью потока инертного газа). Значения характеристических температур образцов приведены в табл. 1. Температура стеклования монотонно уменьшается при увеличении содержания йодида сере-

бра (рис. 16). С позиции структурного подхода это обусловлено снижением общей связанности сетки стекла за счет «разрыхляющего» действия йода, и увеличением ионного характера химических связей [21, 22]. На рис. 16 (кривая 2) приведена зависимость T_g от средней координации атомов в стекле $\langle r \rangle$, рассчитанной по уравнению:

$$\langle r \rangle = \sum r_i x_i, \quad (6)$$

где r_i – координационное число i -го атома; x_i – атомная доля [23]. В соответствии с литературными данными для халькогенидных стекол принимали, что $r_{\text{Ge}} = 4, r_{\text{Ga}} = 4, r_{\text{Te}} = 2, r_{\text{Ag}} = 3; r_1 = 1$

[24–27]. Полученная зависимость укладывается в общую для стеклообразных материалов тенденцию снижения T_g при уменьшении среднего координационного числа [28].

Согласно полученным результатам, стекла с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % не кристаллизуются в ходе ДСК анализа при скорости нагревания 10 К/мин. Это является опровержением представленных ранее данных по кристаллизационной устойчивости стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ [15]. Авторы указанной работы сообщали о кристаллизации стекол при нагревании до 259–266 °С. Более того, исчезновение экзотермического пика кристаллизации в

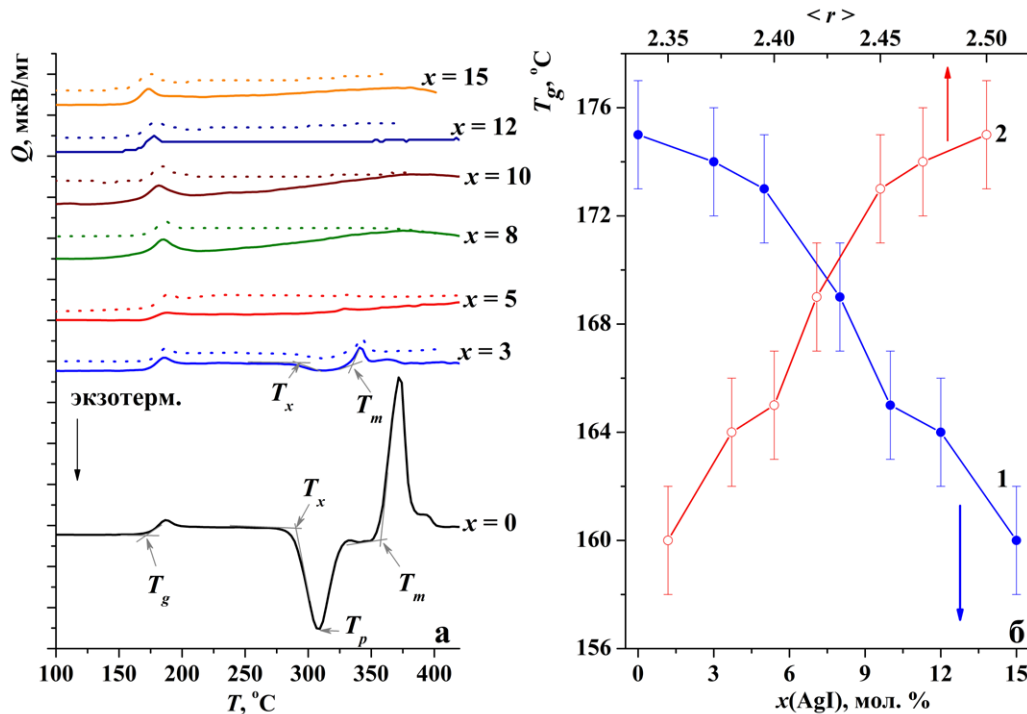


Рис. 1. ДСК кривые нагревания стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) г/г по результатам двух независимых экспериментов (а) и влияние содержания йодида серебра (1б) и средней координации атомов (2б) на их температуру стеклования

Таблица. 1. Характеристические температуры, энергия прямых оптических переходов и положение коротковолнового края прозрачности стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$

Образец	$T_g, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_x, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_p, \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_m, \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$E_g \pm 0.01 \text{ эВ}$	$\lambda_{\text{cut.}}, \pm 2 \text{ нм}$
GGTAI-0	175	289	114	308	357	0.59	2116
GGTAI-3	174	290	116	312	339	0.63	1981
GGTAI-5	173	–	–	–	–	0.64	1925
GGTAI-8	169	–	–	–	–	0.65	1899
GGTAI-10	165	–	–	–	–	0.66	1884
GGTAI-12	164	–	–	–	–	0.67	1840
GGTAI-15	160	–	–	–	–	0.70	1771

исследованной системе наступает при меньших концентрациях йодида серебра по сравнению с системой $(\text{GeTe}_4)_{100-x}(\text{AgI})_x$ [10]. Это обусловлено повышенной кристаллизационной устойчивостью базового стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$.

Для дополнительного подтверждения устойчивости исследованных стекол к кристаллизации, на рис. 2 приведены ДСК кривые образца GGTAI-8 при более низких скоростях нагревания: 5 и 2.5 К/мин. Выбор состава для исследований обусловлен тем, что для практических применений желательнее, чтобы кристаллизационная устойчивость достигалась при минимально возможном содержании йодида серебра. Это связано с низкой химической стабильностью халькогенидных стекол при высоких концентрациях йода. Снижение скорости термосканирования не приводит к появлению экзотермического пика кристаллизации, что свидетельствует о высокой стеклообразующей способности образца. Из полученных данных рассчитана энтальпия активации стеклования [29] по уравнению:

$$\frac{d \ln V}{dT_g} = \frac{\Delta h^*}{R}, \tag{7}$$

где V – скорость нагревания, К/мин; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Полученное значение составило 320 ± 25 кДж/моль.

Этот параметр не несет непосредственной информации о кристаллизационной устойчивости стекол. Однако было установлено, что близка по значению к энтальпии активации вязкого течения [30], которая используется для расчета релаксационных процессов в стеклах и оценки кинетических критериев стеклообразования.

На рис. 3 приведены электронные изображения поверхности образцов GGTAI-3 и GGTAI-12 после отжига при температуре $T_g + 120$ °С. Слабый контраст в виду малого размера и концентрации кристаллов не позволял обнаруживать скопления кристаллических включений на полированной поверхности. Четкие изображения кристаллической фазы удалось зафиксировать в порах размером 100–300 мкм, образующихся за счет частичного испарения летучих компонентов стекла. Такие поры могут выступать в качестве центров кристаллизации стекла. Все поры в образце GGTAI-3 содержали высокую концентрацию кристаллов (оценочно, более 30 об. %) со средним размером 2 мкм. В образцах с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % кристаллические включения фиксировались в отдельных крупных порах и их доля не превышала 10 % от объема пор. Согласно картам распределения элементов по поверхности образцов, образующаяся кристаллическая фаза соответствует теллуру. Это согласуется с известными литератур-

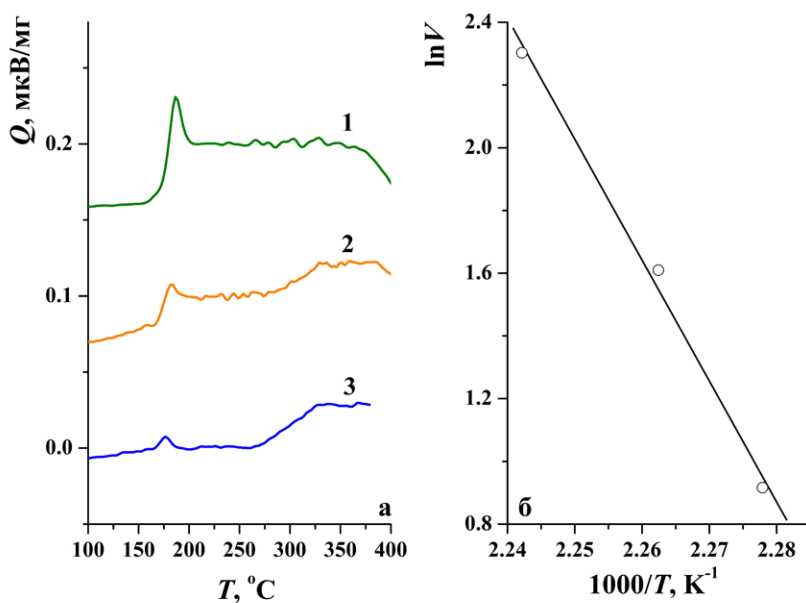


Рис. 2. ДСК кривые нагревания образца GGTAI-8 при скоростях нагревания 10 К/мин (1а), 5 К/мин (2а) и 2.5 К/мин (3а) и линейаризация зависимости $\ln V$ от $1/T_g$ для определения энтальпии активации стеклования (б).

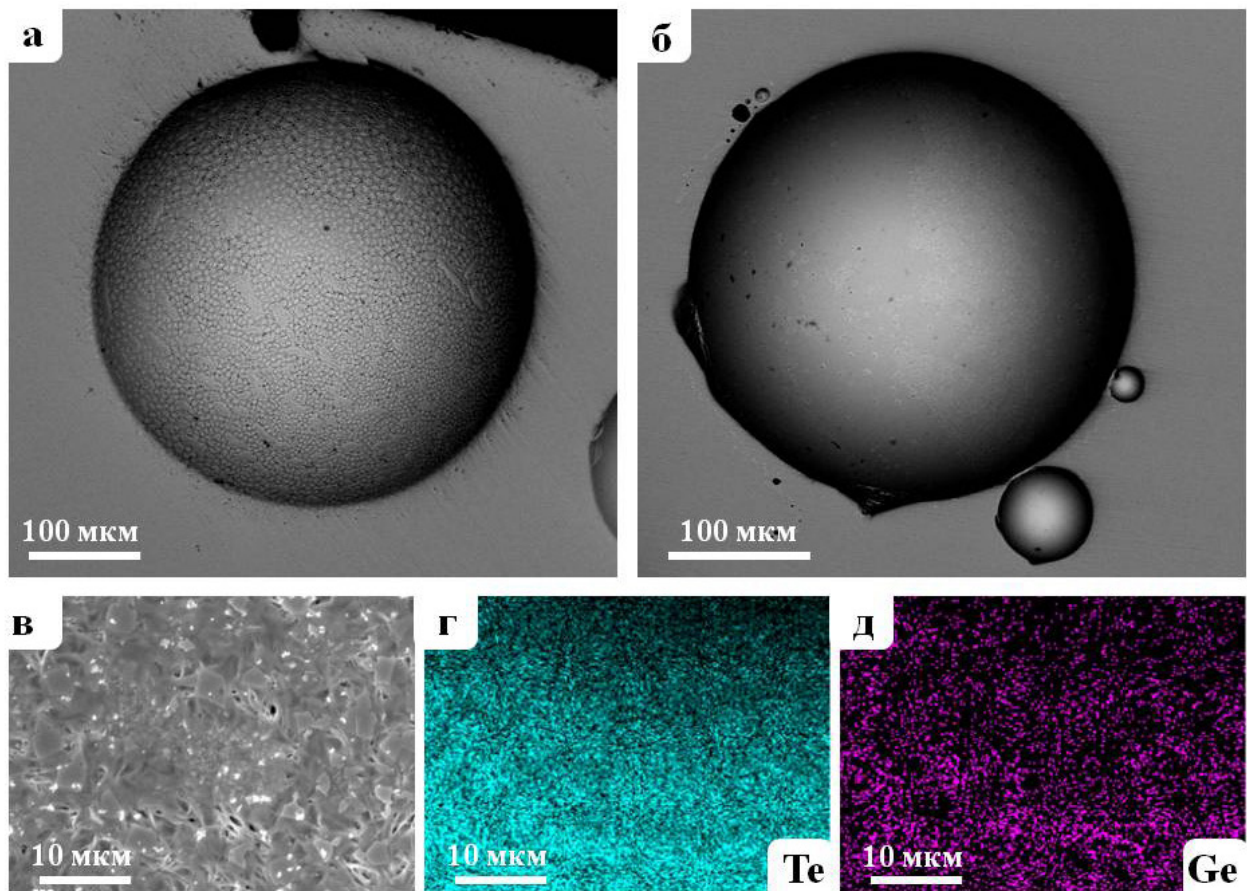


Рис. 3. Электронные изображения поверхности образцов GGTAI-3 и GGTAI-12 после отжига при $T_g + 120^\circ\text{C}$ в течение часа; а – пора в образце GGTAI-3; б – пора в образце GGTAI-12; в – изображение кристаллов внутри поры образца GGTAI-3; г, д – соответствующие этому изображению карты распределения Te и Ge

ными данными по кристаллизации теллуридных стекол [14, 16]. Общая объемная доля кристаллических включений в отоженных образцах не превышала 1 об. % (предел обнаружения кристаллической фазы в стеклянной матрице для рентгенофазового анализа при использованных условиях съемки). В действительности при вытяжке волокна из штабика [4], время нахождения образца при максимальной температуре процесса не превышает 5 мин. Это позволяет предполагать, что в реальных условиях вытяжки стекла GGTAI-5–GGTAI-15 не будут подвержены кристаллизации.

Обнаруженная высокая кристаллизационная устойчивость стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 5\text{--}15$ мол. %) может быть обусловлена несколькими причинами в рамках различных подходов к стеклообразованию. Ниже приведены некоторые из них:

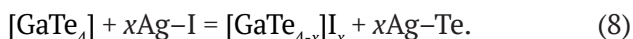
- приближение к оптимальной средней координации атомов при увеличении доли йодида серебра, которая, согласно топологическому

критерию Филлипса [23], для стекол с трехмерной структурной сеткой соответствует значению 2.4. Этот критерий, однако, не объясняет различия между стеклообразующей способностью систем Ge–Te–AgI и Ga–Ge–Te–AgI ввиду близких значений координационных чисел германия и галлия в халькогенидных стеклах;

- усложнение строения сетки стекла за счет образования структурных фрагментов типа $[\text{MeTe}_{(4-x)/2}]_x$, где Me = Ge, Ga; $x = 0\text{--}4$ [24, 25, 31]. Это объясняет повышение стеклообразующей способности теллуридно-германиевых стекол при добавлении галлия, связанное с появлением новых структурных единиц $[\text{GaTe}_{(4-x)/2}]_x$;

- понижение температуры ликвидуса (или стеклования) в системе $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ с увеличением доли AgI при сохранении относительно высокой средней энергии связей, соответствующее модифицированному критерию Сана-Роусона [28]. Преимущественно этот критерий выполняется за счет образования прочных химических связей Ga–I при протекании струк-

турных преобразований типа:



Соответствующие энергии связей имеют следующие значения (в кДж/моль): $E_{\text{Ga-I}} = 339$; $E_{\text{Ga-Te}} = 265$; $E_{\text{Ag-I}} = 252$; $E_{\text{Ag-Te}} = 196$ [32]. Об образовании фазы теллурида серебра при дистилляции стекол системы Ge–Te–AgI, подтверждающем возможное протекание указанного процесса, сообщалось ранее в работе [33].

Приведенные доводы не претендуют на строгое обоснование стеклообразующей способности системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75/100-x})(\text{AgI})_x$, однако указывают на закономерно ожидаемую высокую устойчивость стекол к кристаллизации, подтвержденную в данной работе экспериментально.

3.2. Оптическая прозрачность

Спектры поглощения полученных стекол в спектральном диапазоне 2–25 мкм приведены на рис. 4а. В спектрах проявляются интенсивные полосы поглощения в области 15–20 мкм, соответствующие примеси оксида галлия. Эта примесь присутствует в исходном галлии и дополнительно появляется при синтезе стекла за счет восстановления оксидов германия и теллура в виду высокой термодинамической стабильности ($\Delta_f G^0(298.15) = -998.339$ [34]). Этим обусловлена низкая (ниже предела обнаружения) интенсивность полос поглощения от при-

месей оксидов остальных компонентов стекла. В литературе отсутствует общепринятый критерий оценки длинноволновой границы прозрачности халькогенидных стекол. В качестве такой сравнительной характеристики в работе использовали значение коэффициента поглощения на длине волны 23 мкм, т.к. в этой области находится максимум собственной полосы поглощения матрицы стекла, ограничивающей прозрачность волоконных световодов. На рис. 4б приведена полученная зависимость α от содержания йодида серебра. Увеличение доли AgI в стеклах приводит к снижению интенсивности этой полосы поглощения. Как было показано в работе [2] из сравнения спектров пропускания стекол систем $(\text{GeTe}_4)_{100-x}(\text{AgI})_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{Ag}_x$, наблюдаемое расширение окна прозрачности обусловлено влиянием йода. В гармоническом приближении частота колебания атомов пропорциональна квадратному корню от отношения силовой постоянной связи к приведенной массе [35]. Т. к. атомная масса I (126.90447(3) а.е.м.) меньше, чем Te (127.60(3) а.е.м.) [36], наблюдаемый эффект обусловлен разрушающим действием йода на структурную сетку, т. е. уменьшением силовой постоянной. Резкое изменение поглощения в диапазоне содержания йодида серебра 8–12 мол. % может быть обусловлено структурной перестройкой сетки стекла от трехмерной до слоистой и псевдоцепочечной, описанной,

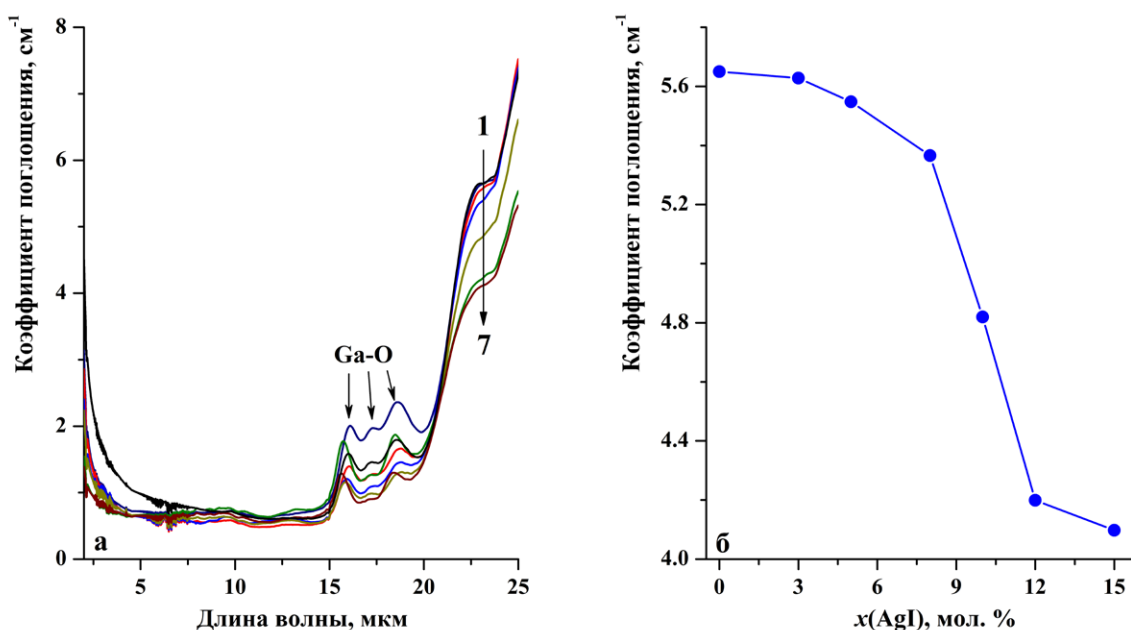


Рис. 4. Спектры поглощения стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75/100-x})(\text{AgI})_x$ в диапазоне 2–25 мкм (а) и зависимость коэффициента поглощения на длине волны 23 мкм от состава стекла (б). 1а: $x = 0$; 2а: $x = 3$; 3а: $x = 5$; 4а: $x = 8$; 5а: $x = 10$; 6а: $x = 12$; 7а: $x = 15$. Толщина образцов 2 мм

например в работе [37] для системы Ge – Se – I. Этот эффект так же проявляется на зависимости T_g от состава стекол (рис. 16).

Спектры пропускания стекол в ближнем ИК диапазоне, рассчитанные из них значения E_g (рис. 5) и соответствующие положения коротковолновой границы прозрачности λ_{cut} приведены на рис. 6 и в табл. 1. Увеличение содержания AgI в стеклах приводит к возрастанию E_g и смещению λ_{cut} в коротковолновую область. Согласно общепринятым представлениям, энергия прямых оптических переходов в халькогенидных стеклах определяется зонной структурой элементов ближнего порядка сетки стекла [38]. Исходя из этого, наблюдаемые изменения связаны с большими значениями E_g для йодидов германия и серебра по сравнению с теллуридом германия: $E_g = 0.742$ эВ для тригонального GeTe [39], 2.8 эВ для GeI_2 [40], 2.37 эВ для кубического AgI [41]. Кроме того, на положение коротковолнового края прозрачности и ее абсолютное значение может оказывать влияние фазовая однородность стекла, возрастающая при добавлении AgI за счет повышения кристаллизационной устойчивости стекол. Важнейшим положительным результатом смещения λ_{cut} в коротковолновую область для стекол является потенциально более эффективная накачка редкоземельных элементов в легированных образцах, применя-

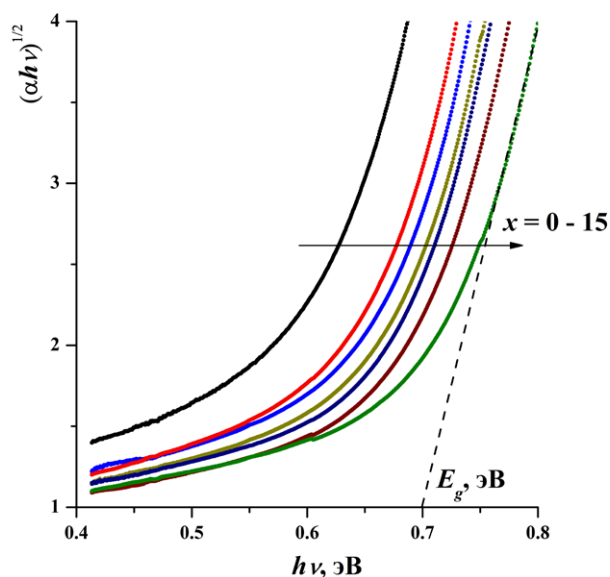


Рис. 5. Графическое определение энергии прямых оптических переходов халькогенидных стекол $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0, 3, 5, 8, 10, 12, 15$) в координатах $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$

емых в качестве источников ИК излучения [42]. Для материалов сенсорных волоконных элементов смещение коротковолнового края позволит улучшить чувствительность к определению веществ, поглощающих в диапазоне 2–4 мкм (вода, метан и др.).

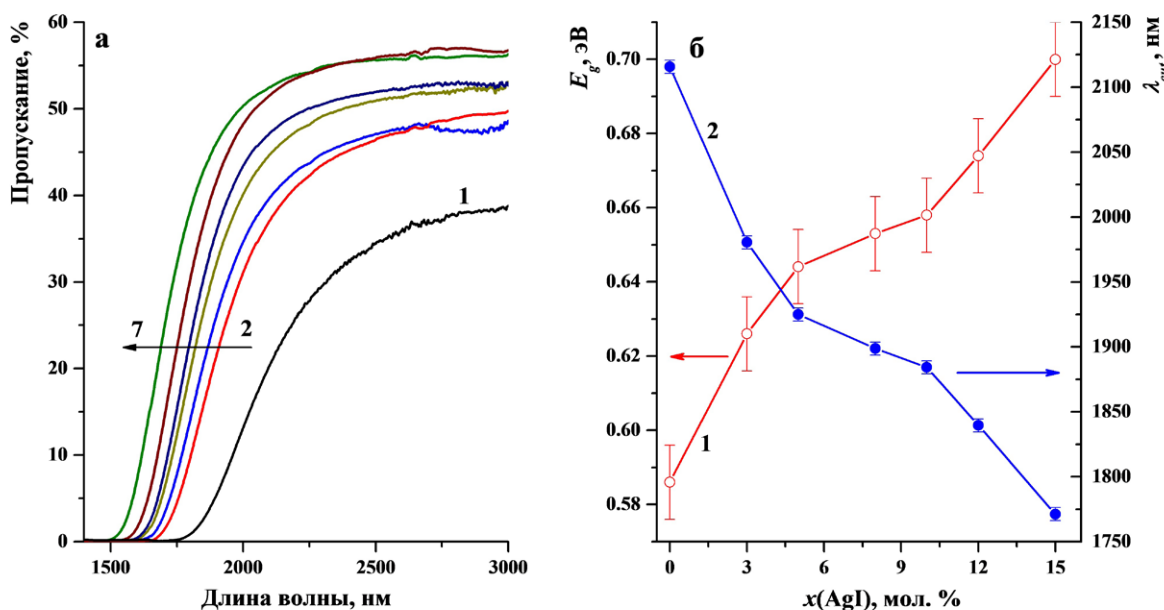


Рис. 6. Спектры пропускания стекол системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ в диапазоне 1–3 мкм (а) и зависимость E_g (1б) и λ_{cut} (2б) от состава. 1а: $x = 0$; 2а: $x = 3$; 3а: $x = 5$; 4а: $x = 8$; 5а: $x = 10$; 6а: $x = 12$; 7а: $x = 15$. Толщина образцов 2 мм

Из полученных результатов следует, что добавление йодида серебра к стеклу $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ позволяет существенно улучшить его кристаллизационную устойчивость и оптические свойства. Это делает такие материалы перспективными конкурентами стекол системы $\text{Ge} - \text{Te} - \text{AgI}$, из которых к настоящему времени изготовлены волоконные световоды с относительно низкими оптическими потерями [4, 13]. Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на оптимизацию соотношения компонентов базового стекла $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Te}$ для дополнительного повышения кристаллизационной устойчивости и разработку способов получения стекол $\text{Ga} - \text{Ge} - \text{Te} - \text{AgI}$ с предельно низким содержанием поглощающих примесей.

4. Заключение

На основании полученных в работе результатов можно сделать следующие основные выводы:

- стекла системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ с содержанием йодида серебра 5–15 мол. % обладают высокой устойчивостью к кристаллизации и не дают экзотермических сигналов в ходе ДСК анализа со скоростью нагревания 10 К/мин;

- увеличение содержания йодида серебра в стеклах $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ повышает их прозрачность в длинноволновой области спектра за счет снижения интенсивности собственных полюсов поглощения;

- фундаментальный край поглощения смещается в коротковолновую область от 2116 ± 2 до 1771 ± 2 нм при увеличении доли AgI в этих стеклах с 0 до 15 мол. %.

Полученные результаты позволяют рассматривать стекла системы $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 5-15$ мол. %) в качестве одних из наиболее перспективных материалов для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями в спектральном диапазоне 4–16 мкм.

Заявленный вклад авторов

Тюрина Е. А. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Вельмузов А. П. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Суханов М. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Плехович А. Д. – развитие методологии, проведение исследования, редактирование. Фукина Д. Г. – развитие мето-

дологии, проведение исследования, редактирование. Ширяев В. С. – концепция исследования, редактирование.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Conseil C., Bastien J.-C., Boussard-Plédel C., ... Bureau B. Te-based chalcogenide glasses for far-infrared optical fiber. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1470–1477. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001470>
2. Le Coq D., Cui S., Boussard-Plédel C., ... Bureau B. Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm . *Optical Materials*. 2017;72: 809–812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.038>
3. Gu J., Shen X., Jia G., Xia K. Optical properties of Ge-Ga-Ag-Te high refractive index chalcogenide glasses. *Optical Materials Express*. 2023;13(5): 1320–1327. <https://doi.org/10.1364/OME.484948>
4. Cui S., Boussard-Plédel C., Lucas J., Bureau B. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μm . *Optics Express*. 2014;22(18): 21253–21262. <https://doi.org/10.1364/OE.22.021253>
5. Shiryayev V. S., Velmuzhov A. P., Kotereva T. V., ... Karaksina E. V. Recent achievements in development of chalcogenide optical fibers for mid-IR sensing. *Fibers*. 2023;11: 54. <https://doi.org/10.3390/fib11060054>
6. Kotsuyama T., Matsumura H. Light transmission characteristics of telluridebased chalcogenide glass for infrared fiber application. *Journal of Applied Physics*. 1994;75: 2743. <https://doi.org/10.1063/1.356210>
7. Bureau B., Maurugeon S., Charpentier F., ... Zhang X.-H. Chalcogenide glass fibers for infrared sensing and space optics. *Fiber and Integrated Optics*. 2009;28: 65–80. <https://doi.org/10.1080/01468030802272542>
8. Zhang S., Zhang X., Barillot M., ... Parent G. Purification of $\text{Te}_{75}\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}$ glass for far infrared transmitting optics for space application. *Optical Materials*. 2010;32: 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.02.030>
9. Savage J. A. Glass formation and D.S.C. data in the Ge-Te and As-Te memory glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1972;11(2): 121–130. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90294-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90294-3)
10. Shiryayev V. S., Velmuzhov A. P., Churbanov M. F., ... Plotnichenko V. G. Preparation and investigation of high purity Ge-Te-AgI glasses for optical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013;377: 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.039>
11. Wang X., Nie Q., Wang G., ... Ma H., Investigations of Ge-Te-AgI chalcogenide glass for far-infrared application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;86: 586–589. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.11.018>
12. Lucas P., Boussard-Plédel C., Wilhelm A., ... Bureau B. The development of advanced optical fibers for long-wave

- infrared transmission. *Fibers*. 2013;1: 110–118. <https://doi.org/10.3390/fib1030110>
13. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. First <1dB/m optical loss fiber based on germanium telluride glasses. *Optics and Laser Technology*. 2025;192: 113727. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2025.113727>
14. Upadhyay M., Murugavel S. Correlation between crystallization, electrical switching and local atomic structure of Ge-Te glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013;368: 34–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.02.028>
15. Cheng C., Wang X., Xu T., ... Chen. W. Optical properties of Ag- and AgI-doped Ge-Ga-Te far-infrared chalcogenide glasses. *Infrared Physics & Technology*. 2016;76: 698–703. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.04.035>
16. Zhu E., Wu B., Zhao X., ... Tian P. Surface crystallization behavior and physical properties of $(\text{GeTe}_4)_{85}(\text{AgI})_{15}$ chalcogenide glass. *Infrared Physics & Technology*. 2017;86: 135–138. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2017.09.006>
17. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Чурбанов М. Ф., Котерева Т. В., Шабарова Л. В., Кириллов Ю. П. Поведение гидроксильных групп в кварцевом стекле при термообработке в интервале 750–950 °С. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 977–983. <https://doi.org/10.1134/S0002337x18090166>
18. Hruby A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. *Czechoslovak Journal of Physics*. 1972;22(11): 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>
19. Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko V. G., ... Churbanov M. F. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics. *Inorganic Materials*. 2009;45(13): 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
20. Tanaka K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016;431: 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2015.03.006>
21. Seddon A. B., Hemingway M. A. Thermal properties of chalcogenide-halide glasses in the system: Ge-S-I. *Journal of Thermal Analysis*. 1991;37: 2189–2203. <https://doi.org/10.1007/BF01905586>
22. Бартнев Г. М. *Строение и механические свойства неорганических стекол*. М.: Стройиздат; 1996. 216 с.
23. Sen S., Mason J. K. Topological constraint theory for network glasses and glass-forming liquids: a rigid polytope approach. *Frontiers in Materials*. 2019; 6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00213>
24. Bouzid A., Pham T.-L., Chaker Z., ... Ori. G. Quantitative assessment of the structure of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{75}\text{I}_7$ chalcogenide glass by first-principles molecular dynamics. *Physical Review B*. 2021;103: 094204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094204>
25. Jovari P., Kaban I., Bureau B., ... Zajac D. A. Structure of Te-rich Te-Ge-X (X = I, Se, Ga) glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010;22: 404207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/40/404207>
26. Chaker Z., Ori G., Boero M., Massobrio C. First-principles study of the atomic structure of glassy $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;498: 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.03.039>
27. Salmon P. S., Liu J. The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996; 205–207: 172–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00225-6)
28. Scholze H. *Glass nature, structure, and properties*. New York: Springer Verlag; 1991. 454 p.
29. Larmagnac J. P., Grenet J., Michon P. Glass transition temperature dependence on heating rate and on ageing for amorphous selenium films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981;45: 157–168. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90184-8)
30. Moynihan C. T., Eastal A. J., Wilder J., Tucker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1974;78(26): 2673–2677. <https://doi.org/10.1021/j100619a008>
31. Sun J., Nie Q., Wang X., ... Ma H. Structural investigation of Te-based chalcogenide glasses using Raman spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*. 2012;55: 316–319. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.03.003>
32. Luo Y.-R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC Press; 2007. 1688 p. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
33. Velmuzhov A. P., Tyurina E. A., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. Effect of AgI and Te/Ge ratio on the properties of glasses in the Ge-Te-AgI system. *Optical Materials*. 2026;169: 117626. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.117626>
34. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, New York: VCH; 1995. 1885 p. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
35. Harris C. M., Piersol A. G. *Harris' shock and vibration handbook*. McGraw-Hill; 2002. 1456 p.
36. Cohen E. R., Cvitas T., Frey F. G., ..., Thor A. J. *Units and symbols in physical chemistry*. London: Royal Society of Chemistry; 2007. 235 p.
37. Wang F., Boolchand P., Jackson K. A., Micoulaut M. Chemical alloying and light-induced collapse of intermediate phases in chalcogenide glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007;19: 226201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/22/226201>
38. Holomb R., Mitsa V., Johansson P. Localized states model of GeS_2 glasses based on electronic states of Ge_nS_m clusters calculated by using TD-DFT. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005;7(4): 1881–1888.
39. Palaz S., Koc H., Mamedov A. M., Ozbay E. Topological insulators: electronic band structure and spectroscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;175: 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012004>
40. Dhingra A., Lipatov A., Lu H., ... Dowben P. A. Surface and dynamical properties of GeI_2 . *2D Materials*. 2022;9(2): 025001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac4715>
41. Gordienko A. B., Zhuravlev Yu. N., Poplavnoi A. S. Electronic structure of AgCl, AgBr, and AgI. *Physica Status Solidi (b)*. 1991;168(1): 49–156. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221680114>
42. Koltashev V. V., Denker B. I., Galagan B. I., ... Plotnichenko V. G. 150 mW Tb³⁺ doped chalcogenide glass fiber laser emitting at $\lambda > 5 \mu\text{m}$. *Optics & Laser Technology*. 2023;161: 109233. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>

Информация об авторах

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

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

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

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

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

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

Плехович Александр Дмитриевич, к. х. н., с. н. с. лаборатории аналитической химии высокочистых веществ, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5637-5141>
plekhovich@ihps-nnov.ru

Фукина Диана Григорьевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории неорганических материалов Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8375-6863>
dianafuk@yandex.ru

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

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

Поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 04.12.2025; принята к публикации 15.12.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54-161:546.24: 546.06

УДК 539.23,537.635

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13564>

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела

Синтез из газовой фазы и ферримагнитный резонанс эпитаксиальных пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ для высокочастотных приложений

А. А. Хафизов¹, М. Н. Маркелова^{1✉}, Гу Жосюань¹, И. Э. Грабой¹, В. А. Амеличев²,
Д. А. Волков^{3,4}, Д. А. Габриелян^{3,4}, А. Р. Сафин^{3,4}, С. А. Никитов³, А. Р. Кауль¹

¹ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”,
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

²ООО “С-Инновации”

ул. Научный проезд, 20 стр.2, Москва 117246, Российская Федерация

³ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук,
ул. Моховая, 11 стр.7, Москва 125009, Российская Федерация

⁴Национальный исследовательский университет МЭИ,

ул. Красноказарменная, 14 стр. 1, Москва 111250, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Получение тонких пленок феррогранатов редкоземельных элементов с более узкой шириной линии ферримагнитного резонанса (ФМР) является чрезвычайно актуальным при разработке материалов спинтроники. Среди феррогранатов редкоземельных элементов перспективным является состав $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, обладающий наибольшей намагниченностью насыщения. Целью данной работы является изучение зависимостей ширины линии ФМР пленок феррограната лютеция $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от рассогласования параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также от толщины пленок при их получении методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD).

Экспериментальная часть: Тонкие пленки граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ были получены методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD) на изоструктурных монокристаллических подложках $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (210), $\text{Gd}_3(\text{AlGa})\text{O}_{12}$ (111) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (111). Полученные пленки были изучены методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа и ФМР. Изучены зависимости ширины линии ФМР от рассогласования параметров элементарных ячеек (ЭЯ) граната на границе раздела пленка – подложка, ориентации подложки и толщины пленок.

Выводы: Установлено, что минимум ширины ФМР (ΔH) пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ достигается на подложках, имеющих минимальное рассогласование параметров ЭЯ с пленкой. Показано, что зависимость ΔH от толщины пленок имеет экстремальный характер, а минимум соответствует толщине пленок, при которой произошла значительная релаксация эпитаксиальных напряжений, но концентрация дефектов, характерных для поликристаллического состояния, еще не велика. Учет этих факторов позволит получать пленки феррогранатов с более узкой шириной линии ферримагнитного резонанса, которые в дальнейшем могут быть применены в различных областях спинтроники в качестве чувствительного элемента в микроволновых детекторах.

Ключевые слова: тонкие пленки, феррогранаты, МОСVD, структура, ферримагнитный резонанс

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М. В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590082-2.

✉ Маркелова Мария Николаевна, e-mail: maria.markelova@gmail.com

© Хафизов А. А., Маркелова М. Н., Гу Ж., Грабой И. Э., Амеличев В. А., Волков Д. А., Габриелян Д. А., Сафин А. Р., Никитов С. А., Кауль А. Р., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Хафизов А. А., Маркелова М. Н., Гу Ж., Грабой И. Э., Амеличев В. А., Волков Д. А., Габриелян Д. А., Сафин А. Р., Никитов С. А., Кауль А. Р. Синтез из газовой фазы и ферримагнитный резонанс эпитаксиальных пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ для высокочастотных приложений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 126–136. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13564>

For citation: Hafizov A. A., Markelova M. N., Gu R., Graboy I. E., Amelichev V. A., Volkov D. A., Gabrielyan D. A., Safin A. R., Nikitov S. A., Kaul A. R. MOCVD and ferromagnetic resonance of epitaxial $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films for high-frequency applications. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 126–. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13564>

1. Введение

Все возрастающие темпы ежедневного производства данных в самых разных областях человеческой деятельности, стремительное увеличение объема накопленных знаний и развитие искусственного интеллекта выдвигают на первый план фундаментальную проблему эффективной записи и надежного хранения информации. Это создает большие стимулы для развития новых направлений электроники – спинтроники и магноники [1–3]. Спинтронным устройствам присущи высокая скорость записи и считывания, рекордная плотность записи информации, энергонезависимость и ряд других преимуществ перед традиционными полупроводниковыми электронными аналогами [4–6], поэтому за последние два десятилетия они получили большое развитие. Работа этих устройств основана на материалах, в которых основную роль играет не ток зарядов, который вызывает джоулев нагрев, а ток спинов, который лишен этого недостатка. Одним из основных требований к таким материалам является узкая ширина линии ферримагнитного резонанса (ФМР) [7]. Ферримагнитный резонанс проявляется в избирательном поглощении ферримагнетиком энергии электромагнитного поля при частотах, совпадающих с собственными частотами прецессии магнитных моментов электронной системы ферримагнетика во внутреннем эффективном поле. Ведутся интенсивные исследования, направленные на замену традиционных магнитных металлов или полупроводников, используемых в устройствах спинтроники, магнитными изоляторами, в частности, магнитными феррогранатами.

Структурный тип гранатов относится к просторанственной группе $Ia\bar{3}d$. Кубическая объемно-центрированная элементарная ячейка феррограната состоит из 8 одинаковых октантов, отвечающих формульному составу $\{\text{R}\}_3[\text{Fe}]_2(\text{Fe})_3\text{O}_{12}$, где фигурные скобки { } обозначают додекаэдрические позиции редкоземельного элемента (R), а скобки []- и ()-, соответствуют октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, занимаемым ионами Fe^{3+} . Многоподрешеточная структура и широкие возможности варьирования эле-

ментного состава феррогранатов приводят к почти неограниченному разнообразию их магнитных свойств [8].

Узкая ширина линии ферримагнитного резонанса в феррогранатах позволяет минимизировать потери при распространении электромагнитных волн. Более узкая ширина линии ферримагнитного резонанса в магнитном слое позволяет распространять спиновую волну или спиновый ток на большее расстояние [9], а также переключать магнитные моменты с большей скоростью и низкой требуемой плотностью тока [9, 10]. Эти аргументы указывают на то, что ширина линии ФМР является наиболее важным параметром, который необходимо учитывать при создании магнитного слоя в устройствах спинтроники. Поэтому получение магнитных феррогранатов с гораздо более узкой шириной линии ФМР, чем у других ферритов и иных магнитных изоляторов, в последнее время стало чрезвычайно актуальным. Для некоторых составов феррогранатов линия ФМР составляет единицы эрстед (например, для эпитаксиальных пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на $\text{Ga}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) [11, 12], тогда как для других составов линия уширяется. В то же время среди феррогранатов редкоземельных элементов имеются составы, обладающие большой намагниченностью насыщения (например, для $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $M_s = 1815$ Э), что также благоприятно для работы спиновых устройств. Возможность получения тонких пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с узкой линией ФМР стала бы значительным достижением на пути пополнения арсенала материалов спинтроники, однако для этого необходимо детально понять природу уширения линии ФМР, которая до сих пор не вполне известна.

Авторами [13] методом молекулярно-пучковой эпитаксии получены пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной меньше 10 нм на подложках GGG(111), в которых показано, что пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладают очень низкими значениями константы затухания Гилберта: $11 \cdot 10^{-4}$ при толщине пленок 5.3 нм и $32 \cdot 10^{-4}$ для пленок 2.8 нм, что сопоставимо с лучшими значениями константы затухания для очень тонких пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Стоит также упомянуть об обнаружении магнитоди-

электрических свойств (изменение диэлектрической постоянной под действием внешнего магнитного поля) в керамических [14] и тонкопленочных [15] образцах $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В последней работе показано, что в эпитаксиальных пленках $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ магнитодиэлектрический эффект при комнатной температуре достигает 0.9 % при сравнительно низком магнитном поле 1000 Э и 12.5 % при 9000 Э. Эти результаты говорят о возможности подстройки магнитных свойств пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ электрическим полем и о реальных перспективах последующих разработок СВЧ-модуляторов, фильтров и переключателей на их основе. Недавно японские ученые [16] на пленках легированного лютеций-железного граната $\text{Lu}_2\text{BiFe}_{3.4}\text{Ga}_{1.6}\text{O}_{12}$, проявляющих гораздо более сильное Фарадеевское вращение, чем пленки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, обнаружили расщепление спиновых волн, отраженных от края образца, на две моды с разными длинами волн. Этот результат демонстрирует потенциальную возможность управления распространением спиновых волн в магнитных пленках с помощью модовой степени свободы упругих волн.

Разнообразные потенциальные спинтронные применения гранатов, и, в частности, $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, пока только начинают реализовываться в действующих высокочастотных устройствах [17–19], и для успешного развития этого направления, в первую очередь, необходимы эпитаксиальные пленки с узкой линией ФМР. Микроволновая (СВЧ) техника, давно использующая гранатные пленки в устройствах, работающих на поверхностных магнитостатических волнах [20], удовлетворяет свои потребности пленками, полученными методом жидкофазной эпитаксии, основанном на росте из пересыщенных раствор-расплавов [21, 22]. Для применения в спинтронике, однако, требуются другие технологические подходы, с помощью которых могут быть получены менее толстые эпитаксиальные пленки (в субмикронном диапазоне толщины), минимально подвергшиеся химическому взаимодействию с расплавом и с подложкой. В свете этих требований развиваются вакуумные методы эпитаксии феррогранатных пленок: магнетронное осаждение [15, 23], импульсное лазерное осаждение [24–26], молекулярно-пучковая эпитаксия [13, 27] и МOCVD [28, 29].

В любом из методов получения имеются операционные параметры, значительно влияющие на реальную структуру и резонансные свойства тонких пленок. Влияние этих параметров осу-

ществляется при одновременном воздействии более общих факторов, существенных для любого из методов получения пленок и отражающих, с одной стороны, закономерности эпитаксиального роста, а, с другой, физику магнетизма пленок. Учитывая исключительную чувствительность резонансных свойств, при разработке методов получения материалов спинтроники есть необходимость в детальном изучении роли всех факторов и установлении оптимальных значений всех параметров, влияющих на резонанс пленок гранатов конкретного состава.

Целью настоящей работы является изучение зависимостей ширины линии ФМР пленок феррограната лютеция $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от рассогласования параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также от толщины пленок при их получении методом химического осаждения из паров металлорганических соединений. Такие исследования не описаны в литературе и, следовательно, содержат значительную новизну.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ осаждали методом МOCVD на монокристаллические подложки $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (NdGG), $\text{Ga}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{Ga}_3(\text{AlGa}_4)\text{O}_{12}$ (GAGG) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) с ориентацией поверхности осаждения (111), в ряде экспериментов использовались также подложки GGG в ориентации (210). В качестве летучих соединений (прекурсоров) использованы дипивалоилметанаты $\text{Lu}(\text{thd})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$ (thd – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион).

Схема установки МOCVD представлена рис. 1. Источник прекурсоров представляет собой микроконтейнер, заполненный гомогенизированной смесью порошков прекурсоров. В доньшке микроконтейнера проделано тонкое отверстие, через которое частицы прекурсоров могут высыпаться лишь при интенсивном встряхивании

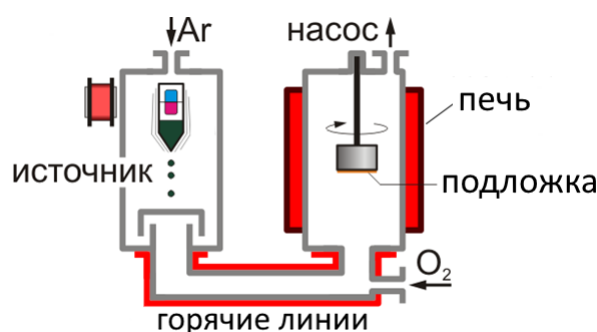


Рис. 1. Схема МOCVD-установки с питателем сбросового типа и горячестеночным реактором

контейнера. Встряхивание осуществляется при периодических колебаниях небольшого магнита, помещенного в контейнер, в переменном магнитном поле. В результате в нагретый испаритель периодически подаются микропорции смеси прекурсоров, практически мгновенно переходящие в паровую фазу. Далее пары прекурсоров переносятся газом-носителем (аргон) по горячей линии в реактор, где на поверхности нагретой подложки происходит их окислительный термолиз с образованием конечной металл-оксидной пленки. Скорость питания составляла 6.8 мкмоль/мин, время роста пленок $5 \div 90$ мин. В конструкции данной установки использован «горячестеночный реактор», то есть нагреваемый внешней печью, что позволяет снизить температурные градиенты в зоне осаждения пленки. Для того, чтобы исключить попадание на подложки пылевидной оксидной фракции, частично образующейся при разложении прекурсоров в режиме гомогенной нуклеации, использован инвертированный подложкодержатель, к которому подложки прикрепляли снизу. По типу массопереноса такой реактор является реактором «с застойной зоной», образующейся под подложкой при ее обтекании нормально направленным разреженным газовым потоком. Проникновение прекурсоров из пара к поверхности осаждения происходит путем молекулярной диффузии сквозь приповерхностный барьерный газовый слой, толщина которого зависит от давления в реакторе, температуры подложки и скорости набегающего газового потока. Температуры горячих линий и реактора при осаждении составляли 240 и 970 °С, общее давление $p(\text{общ}) = 6$ мбар, парциальное давление кислорода $p(\text{O}_2) = 3$ мбар. После осаждения установку заполняли кислородом и проводили окислительный отжиг пленок при 970 °С в течение 20 минут.

Соотношение Fe/Lu в полученных пленках определяли по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 50 SEM с РСМА-анализатором e2v Sirius SD IXRF. Определение толщины пленок по сколу проводили на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50 VP с использованием детектора вторичных электронов (SE2). Фазовый состав полученных пленок определяли из данных рентгеновского θ - 2θ -сканирования на дифрактометре Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$, вторичный графитовый монохроматор излучения). θ - 2θ -съемку проводили в

интервале углов 5 – 80° с шагом 0.02° , время накопления сигнала – 1 с, для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF. Для определения ориентации пленок в плоскости подложки и подтверждения эпитаксиального роста проводили рентгеновское ϕ -сканирование.

Определение толщины пленок производили следующим образом: две пленки были проанализированы методом растровой электронной микроскопии поперечного скола, их толщина была определена с точностью ± 5 нм, для остальных пленок толщина рассчитывалась из предположения, что толщина прямо пропорциональна времени осаждения при постоянных параметрах, определяющих скорость осаждения.

Для исследования спектров поглощения ферримагнитного резонанса была использована установка (рис. 2), собранная на основе векторного анализатора цепей (ВАЦ), принцип работы которой приведен в [17]. В ходе экспериментов измерялась действительная часть параметра S_{21} для исследуемого тонкопленочного образца $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, расположенного на копланарном волноводе. Параметр S_{21} характеризует отношение мощности, прошедшей через копланарный волновод, к мощности, действующей на его входе. В момент совпадения частоты ферромагнитного резонанса и частоты СВЧ сигнала, подаваемого на вход копланарного волновода, происходит поглощение мощности СВЧ сигнала, которое отчетливо показывает параметр. Все полученные зависимости параметра S_{21} были описаны функцией Лоренца с определением ширины линии ФМР.

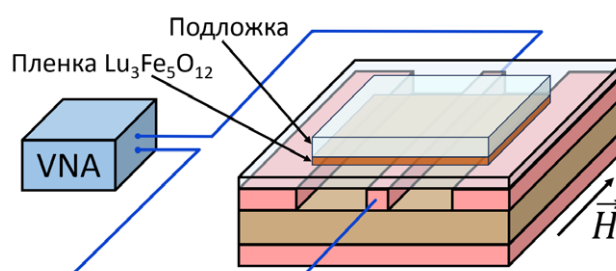


Рис. 2. Схема установки для измерения спектров ФМР (ВАЦ – векторный анализатор цепей)

3. Результаты и их обсуждение

Для исследования зависимости ширины линии ФМР от типа подложки мы выбрали четыре подложки со структурой граната – $\text{NdGG}(111)$, $\text{GGG}(111)$, $\text{GAGG}(111)$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ и осадили на них пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ одинаковой толщины

(270 нм). Все выбранные подложки изоструктурны между собой и с наращиваемой пленкой $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, однако имеют различающиеся параметры элементарной ячейки (ЭЯ) (рис. 3), что приводит к различным значениям рассогласования параметров ЭЯ на границе раздела пленка/подложка. Значения рассогласований параметров (ϵ) для каждой пары подложка/пленка, рассчитанные по формуле:

$$\epsilon = \frac{a_{\text{пленка}} - a_{\text{подложка}}}{a_{\text{пленка}}} \cdot 100 \%,$$

составляют 2.3 %, -0.3 %, -0.8 % и -1.8 % для пленок на YAG(111), GAGG(111), GGG(111) и NdGG(111) соответственно. Как видно из рассчитанных значений, в случае YAG, подложка сжимает пленку в плоскости контакта, а в случае GAGG, GGG и NdGG, наоборот, подложка растягивает пленку. Таким образом, при росте пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на всех этих подложках следует ожидать значительных упругих напряжений в пленке,

которые обычно приводят к изменению многих физических свойств, в частности, магнитных.

Как видно из результатов рентгеновского $\theta-2\theta$ -сканирования (рис. 4) пленки на всех четырех подложках показывают ориентированный (444) рост фазы $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, повторяющий ориентацию подложек. Учитывая результаты рентгеновского ϕ -сканирования (рис. 5), говорящие о том, что в латеральной плоскости ориентация пленки также повторяет ориентацию подложки, можно утверждать, что гранатные пленки на всех подложках растут в виде единственного эпитаксиального варианта по типу «куб на куб». Однако наряду с рефлексами основной фазы граната в рентгенограммах присутствуют пики оксида железа (III) и ортоферрита лютеция LuFeO_3 , количество которых не превышает долей процента относительно основной фазы. Показательно, что эти примеси образуются лишь на подложках NdGG(111) и YAG(111), параметры ЭЯ которых максимально отклоняются от параме-

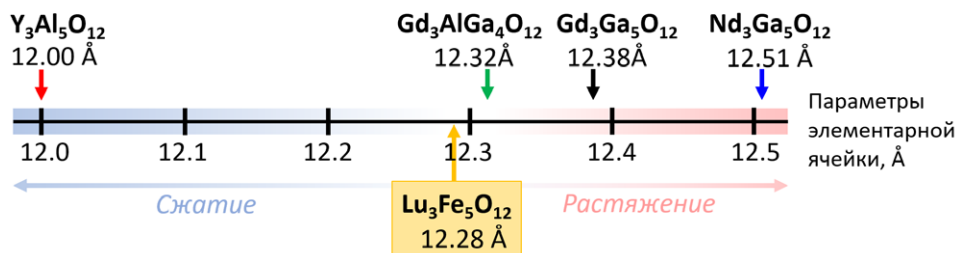


Рис. 3. Схематическая иллюстрация различия параметров элементарных ячеек гранатных подложек YAG(111), GAGG(111), GGG(111) и NdGG(111) и пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

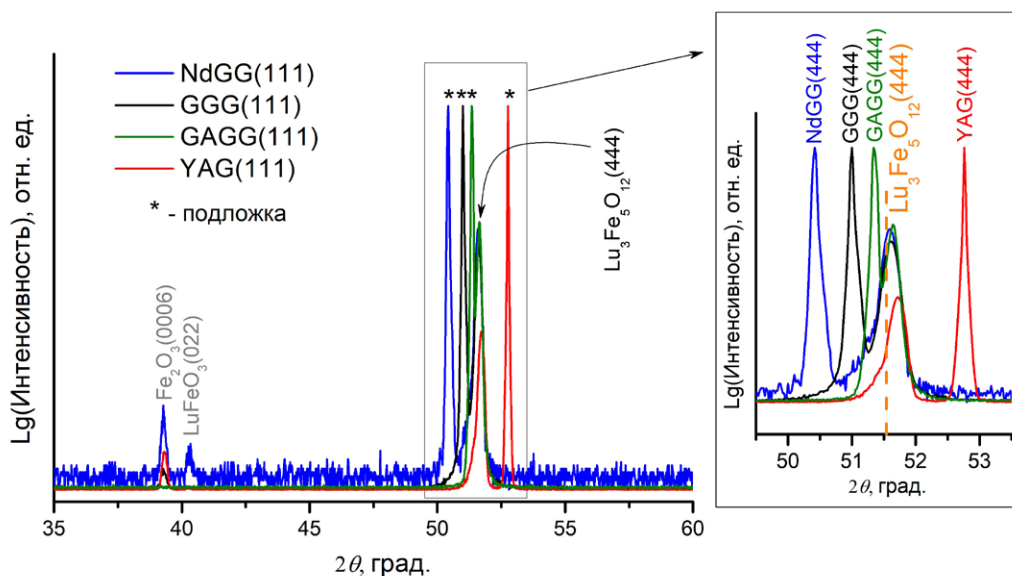


Рис. 4. $\theta-2\theta$ -рентгенограммы пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках NdGG(111), GGG(111), GAGG(111) и YAG(111). Пунктирной линией указано положение пика $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (444) в рентгенограмме порошка

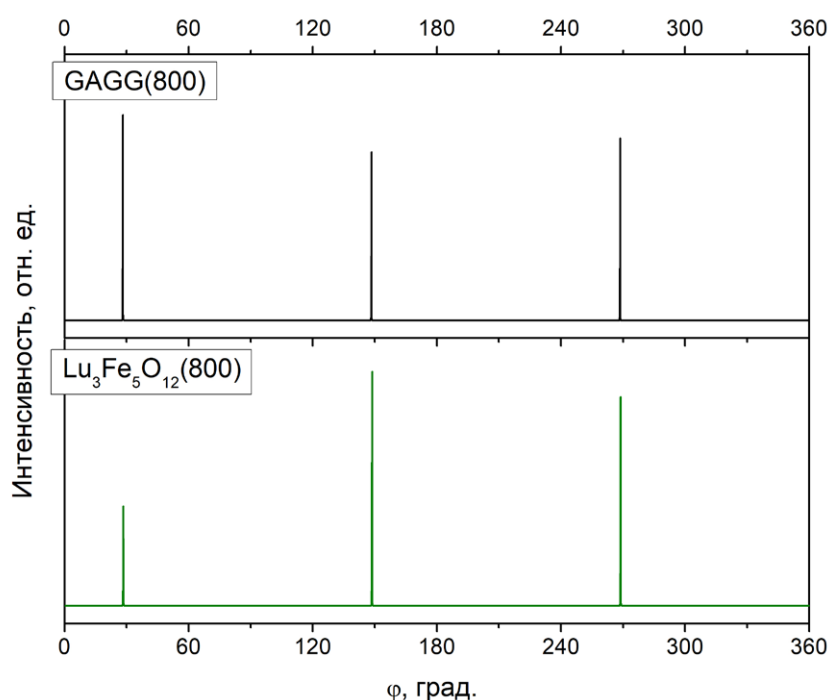


Рис. 5. Результаты рентгеновского ϕ -сканирования пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке GAGG(111)

тра ЭЯ $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Это наблюдение говорит о возникновении очевидных затруднений послойного эпитаксиального роста и об облегчении зародышеобразования структурно-некогерентных фаз при возрастании рассогласования параметров ЭЯ на интерфейсе.

Сравнивая смещения пика пленки относительно его положения в спектре рентгеновской дифракции порошка (т. е. в автономном ненапряженном состоянии), можно судить о наличии или отсутствии упруго-напряженного состояния, а также о величине упругого напряжения. Так, на подложках GAGG, GGG и NdGG наблюдается небольшой сдвиг рефлекса пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в сторону больших углов. Это говорит об уменьшении параметра ЭЯ, перпендикулярного подложке, вследствие растяжения пленки подложкой в плоскости интерфейса при неизменном объеме ЭЯ

пленки (табл. 1). Судя по незначительной величине отклонения пика пленки относительно табличного значения для $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (444), можно сделать вывод о частично релаксированном состоянии пленок, полученных на GAGG, GGG и NdGG. На подложке YAG, имеющей меньший параметр ЭЯ, чем пленка, наблюдается также сдвиг пика пленки в сторону больших углов (т. е. уменьшение параметра вдоль нормали), хотя, судя по соотношению параметров ЭЯ, упругое напряжение должно вызывать деформацию противоположного знака: при неизменности объема ЭЯ пленки сжатие вдоль границы раздела пленка/подложка приводит к увеличению параметра вдоль нормали к поверхности роста и смещению пика пленки в сторону меньших углов дифракции. Отличающееся поведение пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке YAG позволяет сделать предположение, что

Таблица 1. Значения определенных параметров ЭЯ в направлении, перпендикулярном подложке (out-of-plane), пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (для сравнения параметр ЭЯ для монокристалла $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} = 12.284 \text{ \AA}$) и полных ширин на полувысоте (ПШПВ) рентгеновских рефлексов (444) пленок на различных подложках

Монокристаллическая подложка	Out-of-plane параметр ЭЯ пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, \AA	ПШПВ рефлекса (444) $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, град.
YAG(111)	12.29(1)	0.22(1)
GAGG(111)	12.26(1)	0.17(1)
GGG(111)	12.26(1)	0.22(1)
NdGG(111)	12.26(1)	0.20(1)

искажение параметров происходит не вследствие упругих напряжений, а имеет другое происхождение. Наиболее вероятной (но пока не доказанной) причиной мы видим химическое взаимодействие пленки с подложкой, сводящееся к взаимообмену $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$, в ходе которого ионы железа в окта- и/или тетраэдрических позициях частично замещаются меньшими по размеру ионами Al^{3+} . Возможность подобного замещения показана в работе [30] при исследовании методом масс-спектропии вторичных ионов пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных на подложках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Анализ величин полных ширин на полувысоте (ПШПВ) рентгеновских рефлексов (444) пленок на различных подложках (табл. 1) позволяет утверждать, что наиболее совершенные и наименее напряженные эпитаксиальные кристаллиты $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ формируются на подложках GAGG.

Как показывают результаты измерения спектров ФМР (рис. 6а), пленки на подложке NdGG характеризуются более широким пиком ФМР по сравнению с пленками на GGG и GAGG, что однозначно связано с более напряженным состоянием пленки на NdGG. Отметим, что при частоте 9 ГГц спектр ФМР пленки на подложке YAG имеет размытый, слабо выраженный характер, что также можно интерпретировать, как следствие больших упругих напряжений сжатия (и, возможно, химического взаимодействия на интерфейсе) при сохранении эпитаксиального наследования пленкой структуры подложки. Построение зависимости ширины линии ФМР (ΔH) (рис. 6б) от величины рассогласования на интерфейсе выявляет однозначный минимум для пленки

$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученной на подложке GAGG(111): наименее деформированная пленка на этой подложке демонстрирует самую узкую линию ФМР $\Delta H = 171(+/-8)$ Э. Таким образом, среди рассмотренных нами подложек $\text{Gd}_3(\text{AlGa}_4)\text{O}_{12}$ более других подходит для получения качественных эпитаксиальных пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с минимальной шириной линии ФМР в виду наименьшего рассогласования параметров между пленкой и подложкой.

На следующем этапе исследования пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, различающиеся по толщине, лежащей в интервале 45–800 нм, были осаждены на поверхность монокристаллических подложек $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с ориентациями (111) и (210), причем рост на подложках обеих ориентаций осуществляли в едином цикле. Осаждение всех пленок проходило в идентичных условиях (T (осаждения), p (общ), $p(\text{O}_2)$, $V_{\text{роста}}$), варьировали только время осаждения для получения пленок различающейся толщины. Результаты рентгенофазового анализа пленок на подложке GGG(111) показаны на рис. 7а. Как видно из этих данных, при всех толщинах полученные пленки продолжают оставаться эпитаксиальными, однако снижение интенсивности и увеличение ширины рефлекса с нарастанием толщины пленки свидетельствует о постепенном накоплении дефектов эпитаксиального слоя. Заметное смещение рефлекса пленки граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в сторону значения по «порошковой карточке» говорит о том, что упругие напряжения в пленке, возникающие на границе с подложкой, спадают по мере нарастания толщины эпитаксиального слоя, что

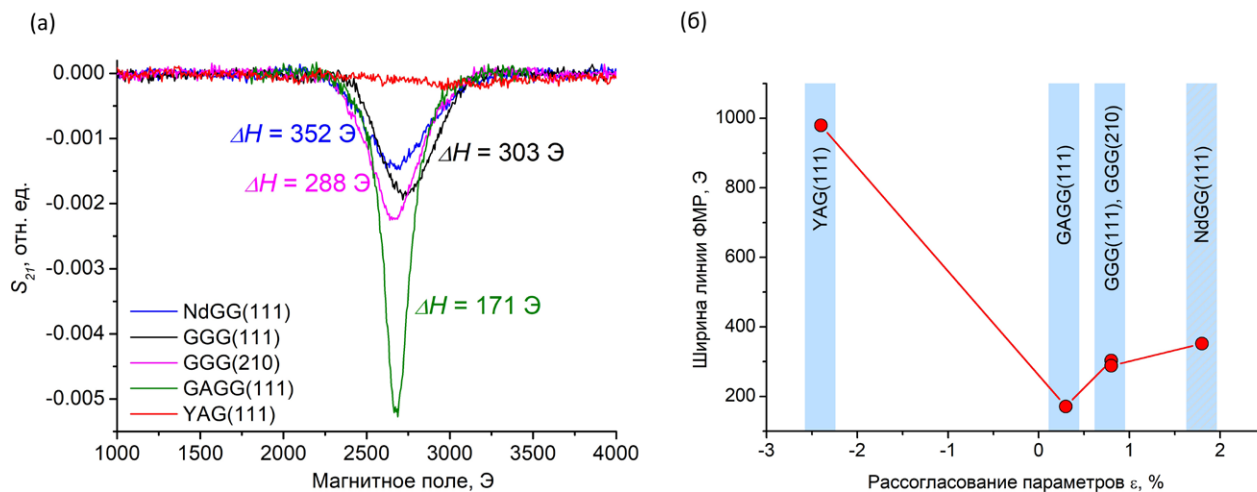


Рис. 6. (а) Сравнение спектров ФМР (коэффициент поглощения S_{21}) пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (111) на различных подложках. Частота СВЧ-поля 9 ГГц. (б) Зависимость ширины линии ферримагнитного резонанса от рассогласования параметров пленка/подложка

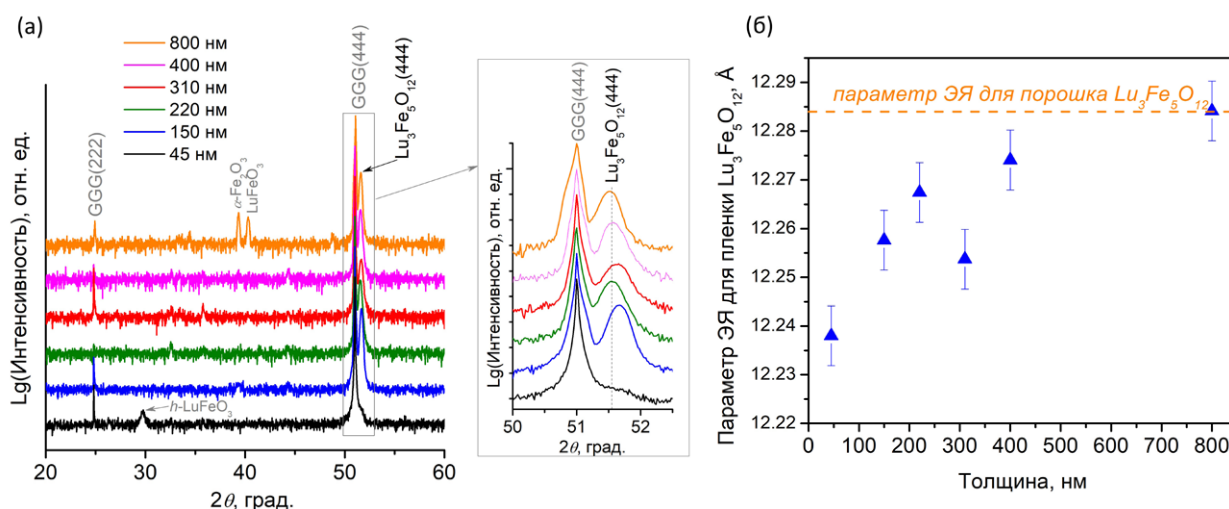


Рис. 7. (а) θ - 2θ -рентгенограммы пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ разной толщины на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$. (б) Зависимость параметров элементарной ячейки (ЭЯ) от толщины пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$

также демонстрируется зависимость параметров элементарной ячейки пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от толщины (рис. 7б). Такая картина вполне соответствует классическому поведению тонкопленочных гетероэпитаксиальных структур. Отметим также, что в рентгенограмме пленок толщиной 800 нм появляются рефлексы побочных фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $o\text{-LuFeO}_3$. Их происхождение имеет сходную причину: с толщиной ориентирующая сила эпитаксии ослабевает и на поверхности наиболее толстых пленок фазообразование при осаждении пленки подобно твердофазной реакции, идущей по диффузионному механизму, причем диффузия имеет двумерный поверхностный характер. Полнота образования фазы $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ по реакции взаимодействия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

с $o\text{-LuFeO}_3$ зависит от скорости поверхностной диффузии, которая сильно убывает по мере того, как с ростом толщины пленки увеличивается шероховатость ее поверхности.

В самой тонкой пленке (45 нм) на $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ заметен слабый рефлекс гексагональной фазы $h\text{-LuFeO}_3$, термодинамически неустойчивой в автономном состоянии, но легко стабилизирующейся за счет минимизации энергии интерфейса на поверхностях, имеющих гексагональный мотив укладки ионов кислорода, к каковым относится и плоскость (111) граната [31, 32].

Из представленных на рис. 8а и рис. 8б результатов измерения ФМР видно, что ферримагнитный резонанс наблюдается во всех получен-

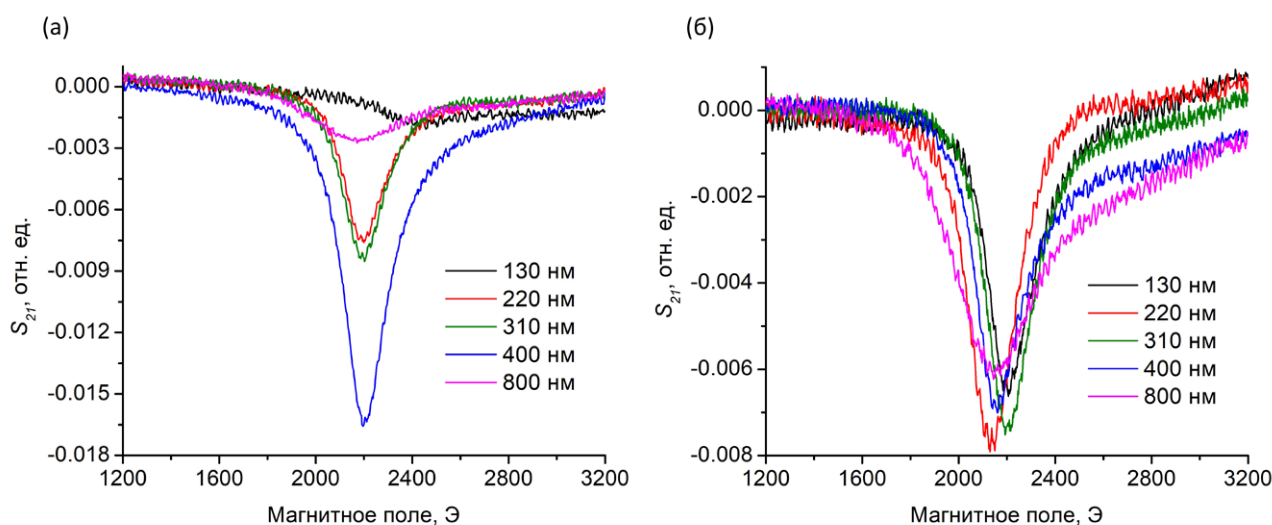


Рис. 8. Спектры ФМР пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ различной толщины, на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ (а) и $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(210)$ (б). Частота СВЧ-поля 9 ГГц

ных пленках, за исключением пленок толщиной 45 нм. Рис. 9 показывает полученные нами зависимости ширины линии ФМР (ΔH) от толщины пленок. На этих зависимостях для пленок обеих ориентаций отчетливо выделяются две ветви, характеризующих два сменяющих друг друга этапа эпитаксиального роста. Нисходящая ветвь (левее минимума) при малых толщинах отражает влияние эпитаксиальных упругих напряжений в пленках, возникающих из-за различия параметра ЭЯ на границе с подложкой, а восходящая ветвь (правее минимума) говорит о том, что в более толстых пленках из-за ослабления ориентирующего влияния подложки происходят локальные нарушения кристаллического порядка, накапливаются разнообразные протяженные дефекты (малоугловые и большеугловые границы, мозаичность, антифазные границы и т. д.), т. е. совершается постепенный переход к росту поликристаллического слоя. Минимум $\Delta H(\text{ФМР})$ соответствует пленкам, в которых произошла значительная релаксация эпитаксиальных напряжений, но концентрация дефектов, характерных для поликристаллического состояния еще не велика.

Дальнейшая работа в направлении получения пленок граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с меньшей шириной линии ФМР предполагает более детальное исследование влияния температуры и скорости осаждения пленок с учетом результатов настоящей статьи.

4. Выводы

Методом МOCVD впервые синтезированы пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ разной толщины на подложках $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(210)$, $\text{Gd}_3(\text{AlGa}_4)\text{O}_{12}(111)$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$. Методами рентгеновской дифракции ($\theta-2\theta$ и φ -сканирование) доказан эпитаксиальный характер пленок, их магнитные свойства изучены с помощью спектроскопии ферримагнитного резонанса. Впервые выполнено систематическое исследование зависимости ширины линии ФМР $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от рассогласования параметров элементарной ячейки пленки и подложки. Установлено, что минимум величины $\Delta H(\text{ФМР})$ пленок $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ достигается на подложках $\text{Gd}_3(\text{AlGa}_4)\text{O}_{12}$, имеющих минимальное рассогласование параметров ЭЯ с пленкой. Показано, что зависимость $\Delta H(\text{ФМР})$ от толщины пленок имеет экстремальный характер, а минимум соответствует толщине пленок, при которой произошла значительная релаксация эпитаксиальных напряжений, но концентрация

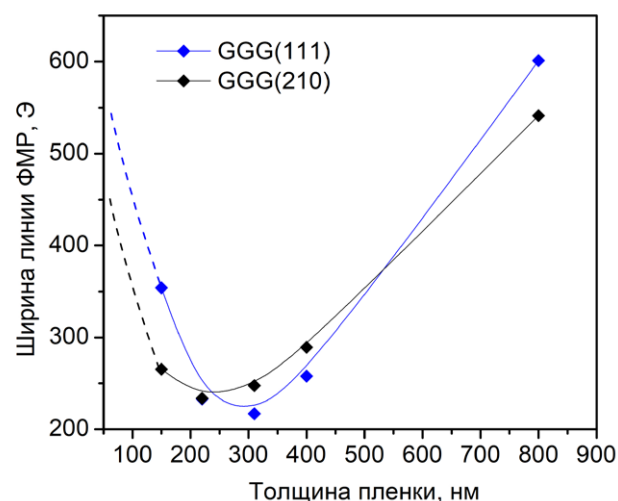


Рис. 9. Зависимость ширины линии ФМР (частота СВЧ-поля 9 ГГц) от толщины пленки $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ и $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(210)$

дефектов, характерных для поликристаллического состояния, еще не велика. Учёт этих факторов позволит получать пленки феррогранатов с более узкой шириной линии ферримагнитного резонанса, которые в дальнейшем могут быть применены в различных областях спинтроники в качестве чувствительного элемента в микроволновых детекторах.

Заявленный вклад авторов

Хафизов А. А., Гу Ж. – проведение экспериментов по газофазному осаждению тонких пленок. Маркелова М. Н. – концепция исследования, обработка результатов рентгеновской дифракции, написание текста. Грабой И. Э. – развитие методологии, написание текста. Амеличев В. А. – проведение экспериментов по рентгеновской дифракции тонких пленок. Волков Д. А., Габриелян Д. А. – проведение экспериментов по спектроскопии поглощения ФМР, редактирование текста. Сафин А. Р. – концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста. Никитов С. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии. Кауль А. Р. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Yang Y., Liu T., Bi L., Deng L. Recent advances in development of magnetic garnet thin films for applications in spintronics and photonics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;860: 158235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158235>
- Борисенко В. Е., Данилюк А. Л., Мигас Д. Б. *Спинтроника*. М.: Лаборатория знаний; 2017. 229 с.
- Никитов С. А., Калябин Д. В., Лисенков И. В., ... Павлов Е. С. Магноника — новое направление спинтроники и спин-волновой электроники. *УФН*. 2015;185(10): 1099–1128 <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510m.1099>
- Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*. 2004;76(2): 323–410. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>
- Fert A. Nobel lecture: origin, development, and future of spintronics*. *Reviews of Modern Physics*. 2008;80(4): 1517–1530. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1517>
- Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., ... Hillebrands B. Review on spintronics: principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020;509: 166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
- Chechenin N. G., Dzhun I. O., Babaytsev G. V., Kozin M. G., Makunin A. V., Romashkina I. L. FMR damping in thin films with exchange bias. *Magnetochemistry*. 2021;7(5): 70. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050070>
- Geller S. Crystal chemistry of the garnets. *Zeitschrift für Kristallographie*; 1967;125: 1–47. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.125.16.1>
- Liu C., Chen J., Liu T., ... Wu M. Long-distance propagation of short-wavelength spin waves. *Nature Communications*. 2018;9(1): 738. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03199-8>
- Zhu D., Zhao W. Threshold current density for perpendicular magnetization switching through spin-orbit torque. *Physical Review Applied*. 2020;13(4): 044078. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.044078>
- Hahn C., de Loubens G., Klein O., Viret M., Naletov V. V., Ben Youssef J. Comparative measurements of inverse spin Hall effects and magnetoresistance in YIG/Pt and YIG/Ta. *Physical Review B*. 2013;87(17): 174417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174417>
- Knauer S., Davidková K., Schmoll D., ... Chumak A. V. Propagating spin-wave spectroscopy in a liquid-phase epitaxial nanometer-thick YIG film at millikelvin temperatures. *Journal of Applied Physics*. 2023;133(14): 143905. <https://doi.org/10.1063/5.0137437>
- Jermain C. L., Paik H., Aradhya S. V., Buhrman R. A., Schlom D. G., Ralph D. C. Low-damping sub-10-nm thin films of lutetium iron garnet grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2016;109(19): 192408. <https://doi.org/10.1063/1.4967695>
- Wu X., Wang X., Liu Y., ... Zhu J. Study on dielectric and magnetodielectric properties of $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2009;95: 182903. <https://doi.org/10.1063/1.3259651>
- Hou Y. Epitaxial growth and observation of the magnetodielectric effect in ferrimagnetic $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018;51(27): 275001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac8d1>
- Hioki T., Hashimoto Y., Saitoh E. Bi-reflection of spin waves. *Communications Physics*. 2020;3: 188. <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00455-6>
- Волков Д. А., Габриелян Д. А., Матвеев А. А., ... Никитов С. А. Спиновая накачка из $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. *Письма в ЖЭТФ*. 2024;119(5): 348–354. <https://doi.org/10.31857/S1234567824050057>
- Dubs C., Surzhenko O. Magnetically compensated nanometer-thin Ga-substituted yttrium iron garnet (Ga:YIG) films with robust perpendicular magnetic anisotropy. *Advanced Electronic Materials*. 2025;11(15): e00232. <https://doi.org/10.1002/aelm.202500232>
- Arsad A. Z., Zuhdi A. W. M., Ibrahim N. B., Hannan M. A. Recent advances in yttrium iron garnet films: methodologies, characterization, properties, applications, and bibliometric analysis for future research directions. *Applied Sciences*. 2023;13(2): 1218. <https://doi.org/10.3390/app13021218>
- Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. *Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике*. М.: «Советское радио»; 1975. 360 с.
- Yushchuk S. I. Layered structure of epitaxial yttrium iron garnet films. *Technical Physics*. 1999;44: 1454–1456. <https://doi.org/10.1134/1.1259547>
- Prokopov A. R., Vetoshko P. M., Shumilov A. G., ... Belotelov V. I. Epitaxial Bi–Gd–Sc iron-garnet films for magnetophotonic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;671: 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.036>
- Soumah L., Beaulieu N., Qassym L., ... Anane A. Ultra-low damping insulating magnetic thin films get perpendicular. *Nature Communications*. 2018;9(1): 3355. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05732-1>
- Yamahara H., Feng B., Seki M., ... Tabata H. Flexoelectric nanodomains in rare-earth iron garnet thin films under strain gradient. *Communications Materials*. 2021;2: 95. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00199-y>
- Khurana B., Kaczmarek A. C., Chou C.-T., ... Ross C. A. Rare earth iron garnet superlattices with sub-unit-cell composition modulation. *ACS Nano*. 2024;18(52): 35269–35275. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c11117>
- Ahamed E. I., Sarker M. S., Yamahara H., ... Tabata H. Spin wave perturbation in rare-earth iron garnet thin films with epitaxial strain relaxation. *APL Materials*. 2025;13: 041114. <https://doi.org/10.1063/5.0257413>
- Krichevstov B. B., Gastev S. V., Suturin S. M., ... Sokolov N. S. Magnetization reversal in YIG/GGG(111) nanoheterostructures grown by laser molecular beam epitaxy. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017;18(1): 351–363. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1316422>
- Самойленко К. Д., Волков Д. А., Габриелян Д. А., ... Никитов С. А. Спинтронный детектор линейно-поляризованного СВЧ излучения на основе гетероструктуры ферромагнетик/нормальный металл. *Письма в ЖЭТФ*. 2025;121(7): 581–588. <https://doi.org/10.31857/S0370274X25040076>
- Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши С., ... Кауль А. Р. Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, исследование их структуры и свойств

в терагерцовом диапазоне. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;1(27): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

30. Popova E., Keller N., Jomard F., ... Tessier M. Exchange coupling in ultrathin epitaxial yttrium iron garnet films. *The European Physical Journal B - Condensed Matter*. 2003;31: 69–74. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00010-2>

31. Bossak A., Graboy I., Gorbenko O., ... Zandbergen H. W. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites RFeO_3 (R = Eu-Lu). *Chemistry of Materials*. 2004;16(9): 1751–1755. <https://doi.org/10.1021/cm0353660>

32. Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-МОСVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>

Информация об авторах

Хафизов Абдусит Абдусеменович, аспирант факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-0740-8180>
abdusithafizov220@gmail.com

Маркелова Мария Николаевна, к. х. н., н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1014-9437>
maria.markelova@gmail.com

Гу Жосюань, студентка магистратуры факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-5998-2194>
gxuan969@outlook.com

Грабой Игорь Эдвинович, к. х. н., с. н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-7011-2200>
graboi@inorg.chem.msu.ru

Амеличев Вадим Анатольевич, к. х. н., технический директор, ООО “С-Инновации” (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0886-9854>
mailto:vadim.amelichev@gmail.com

Волков Дмитрий Андреевич, м. н. с., Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук; ассистент, Московский энергетический университет (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-1655-8348>
d.a.volkov.work@gmail.com

Габриелян Давид Ашотович, м. н. с., Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук; ассистент, Московский энергетический университет (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0801-0134>
davidgabrielyan1997@gmail.com

Сафин Ансар Ризаевич, д. ф.-м. н., вед. н. с., руководитель лаборатории, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук; профессор, Московский энергетический университет; профессор, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет); профессор, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6507-6573>
arsafin@gmail.com

Никитов Сергей Аполлонович, д. ф.-м. н., врио директора, руководитель лаборатории, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук; заведующий кафедрой, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет); руководитель лаборатории (Москва, Российская Федерация); Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского (Саратов, Российская Федерация); академик, Российская академия наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2413-7218>
nikitov@cplire.ru

Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>
arkaul@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2025; одобрена после рецензирования 01.12.2025; принята к публикации 15.12.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 538.95

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13565>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Бессвинцовые интеллектуальные материалы на основе ниобатов щелочных металлов: фазообразование, кристаллическая структура, макроотклики

С. И. Дудкина¹, Д. И. Зорин¹, Е. В. Глазунова^{1,2}, Л. А. Шилкина¹, И. Н. Андрюшина¹✉,
К. П. Андрюшин^{1,2}, И. А. Вербенко¹, Л. А. Резниченко¹

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону 344090, Российская Федерация

²Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН,
пр. В. Алиева (Старопромысловое шоссе) 21а, Грозный 364020, Чеченская республика, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В мировой практике исследований различных материалов для устройств пьезотехники одно из первых мест занимают функциональные (интеллектуальные) материалы на основе свинцоводержащих композиций. Однако переход к экологически чистой продукции, обусловленный формированием новой Российской и Европейской законодательных баз, заставил искать другие материаловедческие решения путём исключения свинца из элементной базы материалов. Альтернативой известным композициям выступили твердые растворы на основе ниобатов щелочных металлов из морфотропных гетерофазных областей соответствующих бинарных и тройных систем, характеризующиеся экстремальностью свойств вблизи межфазных границ. Но они не нашли широкого применения в практике из-за трудностей фазообразования при синтезе и формирования плотного керамического каркаса при спекании.

Экспериментальная часть: В работе с использованием ранее не применяемых в таких средах процедур механоактивации и горячего прессования удалось получить бессвинцовые нетоксичные сегнетопьезокерамики с улучшенными макрооткликами за счет трансформации областей сосуществования фаз.

Выводы: В результате исследований разработаны и созданы разночастотные материалы, в том числе, с повышенной температурой Кюри, пьезочувствительностью, термостабильностью и пирозэффектом для различных пьезотехнических применений.

Ключевые слова: бессвинцовая пьезокерамика, ниобаты щелочных металлов, твердые растворы, межфазные границы, механоактивация, горячее прессование

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности), в рамках научного проекта № FENW-2026-0022

Для цитирования: Дудкина С. И., Зорин Д. И., Глазунова Е. В., Шилкина Л. А., Андрюшина И. Н., Андрюшин К. П., Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Бессвинцовые интеллектуальные материалы на основе ниобатов щелочных металлов: фазообразование, кристаллическая структура, макроотклики. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 137–142. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13565>

For citation: Dudkina S. I., Zorin D. I., Glazunova E. V., Shilkina L. A., Andryushina I. N., Andryushin K. P., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Lead-free smart materials based on alkali metal niobates: phase formation, crystal structure, macroscopic responses. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 137–142. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13565>

✉ Андрюшина Инна Николаевна, e-mail: futur6@mail.ru

© Дудкина С. И., Зорин Д. И., Глазунова Е. В., Шилкина Л. А., Андрюшина И. Н., Андрюшин К. П., Вербенко И. А., Резниченко Л. А., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последнее время в практике использования различных материалов реальными секторами мировых экономик на одно из первых мест выдвигаются функциональные материалы, прежде всего, интеллектуальные (ИМ), «способные активно противодействовать внешним факторам и адаптироваться к ним после оценки характера внешнего воздействия и собственного состояния» [1]. Среди них весьма востребованы те, действие которых основано на пьезоэлектрическом эффекте – преобразовании механического усилия в электрический сигнал и наоборот. Основным их недостатком является присутствие в составах свинца – элемента первой группы опасности [2, 3]. Начавшийся в настоящее время переход к экологически чистой продукции, обусловленный формированием новой Российской [4] и Европейской [5, 6] законодательных баз, заставил искать другие материаловедческие решения путём исключения свинца из элементной базы ИМ. Анализ библиографических сведений и патентной литературы [7-17] показал, что бесспорной альтернативой мировым материаловедческим брендам выступают ИМ на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ) из морфотропных гетерофазных областей соответствующих бинарных и тройных систем, характеризующиеся экстремальностью свойств вблизи межфазных границ: ромбически-ромбоэдрических в системе $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$ и ромбически-ромбических разной мультиплетности, свойственной различным конфигурациям поворотов кислородных октаэдров, в системах на основе $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ [18]. Но они до сих пор не нашли широкого применения в практике. Это в значительной мере обусловлено невозможностью их получения традиционными методами, что, в свою очередь, связано со сложностью их кристаллической структуры; наличием обширного полиморфизма, дестабилизирующего структуру материалов; легкостью нарушения стехиометрии заданного состава из-за повышенной летучести щелочных катионов; поляризационным электролизом; сильной зависимостью свойств от термодинамической предыстории (условий приготовления) [19].

В представленной работе, инициированной современными трендами экологизации элементной базы электронной техники, ставится цель – показать возможность улучшения свойств таких ИМ со сниженными массоёмкостью и массогабаритностью для использования в устройствах, в которых весовые характеристики являют-

ся решающими; расширенным частотным рабочим диапазоном, обеспечивающим возможность применения ИМ в системах цифровой обработки информации; высокой рабочей предельной температурой для создания контактных тепловых датчиков; повышенной термостабильностью свойств и, как следствие, их улучшенной надёжностью и устойчивостью к воздействию факторам.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования выступили ниобаты натрия, калия, лития и твёрдые растворы (ТР) на их основе, в том числе, модифицированные различными элементами. Объекты получены одно/двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) или горячим прессованием (ГП) с одновременным приложением к заготовке из пресс-порошка температуры и давления. Технологические регламенты получения объектов приведены в таблице: температуры T_1, T_2 и время изотермической выдержки τ_1, τ_2 первого и второго синтеза соответственно, температура спекания, $T_{\text{сп}}$, и время выдержки при спекании, $\tau_{\text{сп}}$. Во всех случаях применялись механоактивирующие (МА) процедуры в течение 10 мин на стадиях подготовки исходных прекурсоров или приготовления шихт. Механоактивация (механическое воздействие на объекты путём их измельчения) осуществлялась в шаровой планетарной мельнице высокоэнергетического помола АГО-2 производства компании «Новиц» (г. Новосибирск). Помол производился в среде этилового спирта, частота вращения барабана – 1050 об/мин. В качестве сырьевых реагентов использовались гидрокарбонаты, карбонаты и оксиды соответствующих элементов квалификации не ниже «чда» (чистые для анализа). Спекание методом ГП осуществлялось на установке УГП-1 (диски размерами $\varnothing 10 \times 1$ мм²) при давлении, P , равном 200 кг/см², разработанной и сконструированной в НИИ физики [20]. Выбор режимов ГП производился по усадочным кривым и корректировался в соответствии с данными микроструктурного анализа. Поляризация образцов производилась в полиэтиленсилоксановой жидкости ПЭС-5 при 413 К в течение (15–20) мин в поле напряженностью (5–6) кВ/мм.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $\text{CoK}\alpha$ - излучение, схема фокусировки по

Таблица. Элементные составы, условия получения и электрофизические характеристики исследуемых объектов – основ разрабатываемых материалов

№№ п/п	Элементный состав, мас. %	Условия получения ($T_1, T_2, T_{\text{сн}}$) К $\tau_1 = \tau_2 = 5$ час $\tau_{\text{сн}} = 1.5$ час	Электрофизические характеристики (с МА и ГП; без МА и ГП*)			
			$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, пКл/Н	Q_M
низкочастотные материалы						
1	Na ₂ O = 8.75–9.72; K ₂ O = 5.32–5.37; Nb ₂ O ₅ = 75.05–75.76; CdO = 9.15–10.88	ГП $T_1 = 1220$ К; $T_2 = 1240$ К; $T_{\text{сн}} = 1240$ К;	1360–2020 (1280–1930)*	0.32–0.33 (0.30–0.31)*	67–70 (62–64)*	1000–1090 (960–1040)*
среднечастотные материалы						
2	Na ₂ O = 8.49–8.67; K ₂ O = 11.00–11.25; Li ₂ O = 0.49–0.65; NiO = 0.82–0.83; Nb ₂ O ₅ = 60.68–61.98; Ta ₂ O ₅ = 11.20–11.44; Sb ₂ O ₅ = 5.35–7.15	ГП $T_1 = 1223$ К; $T_{\text{сн}} = 1393$ К;	1095–1097 (1040–1045)*	0.42–0.43 (0.415–0.42)*	80–84 (72–76)*	45–49 (55–60)*
высокочастотные материалы						
3	Na ₂ O = 16.20–16.68; Li ₂ O = 1.12–1.15; Nb ₂ O ₅ = 81.25–81.98; SrO = 0.19–1.43	ГП $T_1 = 1143$ К; $T_2 = 1193$ К; $T_{\text{сн}} = 1433$ К;	110–125 (114–135)*	0.136–0.225 (0.125–0.193)*	7.1–11.3 (7.0–11.0)*	904–1338 (855–1060)*
4	Na ₂ O = 8.56–8.75; K ₂ O = 12.75–13.04; Nb ₂ O ₅ = 77.28–77.35; CuO = 1.16–1.17	ГП $T_1 = 1223$ К; $T_{\text{сн}} = 1373$ К;	240–355 (290–370)*	0.20–0.32 (0.18–0.29)*	20.0–30.0 (19.0–27.0)*	215–500 (205–400)*
высокотемпературные материалы						
5	Li ₂ O = 21.15–21.65; Nb ₂ O ₅ = 76.11–77.89; NiO = 0.22–1.32; TiO ₂ = 1.24–1.41	ГП $T_1 = 1050$ К; $T_{\text{сн}} = 1240$ К;	48–51 $T_K > 1273$ К (50–52)*	0.015–0.020 (0.010–0.012)*	0.37–0.51 (0.30–0.35)*	60–70 (50–57)*
высокочувствительные материалы						
6	Na ₂ O = 8.69–8.91; K ₂ O = 13.20–13.53; Nb ₂ O ₅ = 74.51–76.37; CdO = 3.60–3.61	ГП $T_1 = 1043$ К; $T_2 = 1093$ К; $T_{\text{сн}} = 1233$ К;	510–610 (540–650)*	0.27–0.34 (0.25–0.32)*	$ g_{31} = 5.9–6.2$ мВ·м/Н (26–29)* ($ g_{31} = 5.0–5.4$ мВ·м/Н)*	115–123 (115–125)*
термостабильные материалы						
7	Na ₂ O = 8.54–8.67; K ₂ O = 11.06–11.22; Li ₂ O = 0.32–0.33; Sb ₂ O ₅ = 3.44–3.49; Ta ₂ O ₅ = 11.28–11.44; Nb ₂ O ₅ = 61.05–61.95; NiO = 1.94–2.87; B ₂ O ₃ = 0.97–1.44	ГП $T_1 = 1223$ К; $T_{\text{сн}} = 1273$ К;	1194–1200 ($\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 2–3$ %) (1140–1150)* ($\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 4–5$ %)*	0.30–0.32 ($\Delta K_p = 5–6$ %) (0.28–0.30)* ($\Delta K_p = 6–7$ %)*	59–62 ($\Delta d_{31} = 5–6$ %) (53–58)* ($\Delta d_{31} = 6–7$ %)*	80–82 ($\Delta Q_M = 3$ %) (72–76)* ($\Delta Q_M = 4$ %)*
пироэлектрические материалы						
8	Na ₂ O = 18.38–18.73; Nb ₂ O ₅ = 78.79–80.32; TiO ₂ = 0.49–1.46; CoO = 0.46–1.37	ГП $T_1 = 1070$ К; $T_2 = 1120$ К; $T_{\text{сн}} = 1380$ К	180–220 $\gamma = (1.44–1.5) \cdot 10^{-4}$ Кл/м ² ·К (205–240)* ($\gamma = (1.3–1.4) \cdot 10^{-4}$ Кл/м ² ·К)*	0.16–0.168 (0.145–0.150)*	11–12 (10–11)*	340–390 (280–320)*
9	Na ₂ O = 16.21–18.73; Nb ₂ O ₅ = 69.52–80.32; TiO ₂ = 0.49–7.37; NiO = 0.46–6.90	ГП $T_1 = 1070$ К; $T_2 = 1120$ К; $T_{\text{сн}} = 1380$ К	170–250 $\gamma = (1.6–1.7) \cdot 10^{-4}$ Кл/м ² ·К (195–230)* ($\gamma = (1.5–1.6) \cdot 10^{-4}$ Кл/м ² ·К)*	0.13–0.16 (0.12–0.14)*	9–10 (8–9)*	320–380 (250–310)*

Брэггу–Брентано). Исследовали измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе изготовления керамик. Расчёт структурных параметров проводился по методике, представленной в работе [20]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002-0.004) \text{ \AA}$; угловых $\Delta\alpha(\beta) = 0.05^\circ$; объема $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$.

Рентгеновскую плотность рассчитывали по формуле: $\rho_{\text{рент}} = MZ / (N_A V)$, где M – молекулярная масса, Z – количество формульных единиц на элементарную ячейку, N_A – число Авогадро, V – объем элементарной ячейки. Определение экспериментальной, $\rho_{\text{эксп}}$, плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октоне. Относительную плотность, $\rho_{\text{отн}}$, рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100 \%$.

Для аттестации электрофизических свойств исследованных ТР проведены измерения их диэлектрических, пьезоэлектрических и электроупругих параметров при комнатной температуре в соответствии с [21]. При этом определяли относительную диэлектрическую проницаемость поляризованных образцов, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, пьезомодуль, $|d_{31}|$, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p , механическую добротность, Q_M , в том числе, специфические параметры разработанных материалов (температуру Кюри, T_K , пьезочувствительность, $|g_{31}|$, пьезокоэффициент, γ , термостабильность – $\Delta\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, ΔK_p , $\Delta|d_{31}|$, ΔQ_M).

3. Результаты и обсуждение

В таблице приведены оптимизированные элементные составы исследуемых объектов – основ разрабатываемых материалов, технологические условия их получения, основные электрофизические характеристики.

Как видно из таблицы, применение на двух основных стадиях (синтеза и спекания) получения керамик операций МА и ГП привело к существенному улучшению макросвойств объектов. Причиной наблюдаемого может выступать трансформация их внутренней структуры (кристаллической, зеренной) в результате воздействия внешних факторов. Так, измельчение шихт при МА привело к ускорению диффузионных явлений в процессе синтеза, а спекание под давлением синтезированных порошков – к активизации массопереноса при рекристаллизации. Это обеспечило снижение температур синтеза и спе-

кания и, как следствие, сокращение протяженностей морфотропных гетерофазных областей в соответствующих системах ТР и «сдвиг» выбранных объектов в однофазные области.

На рис. 1 для иллюстрации показаны рентгенограммы некоторых из приведенных материалов. Рентгенографически установлена беспри-

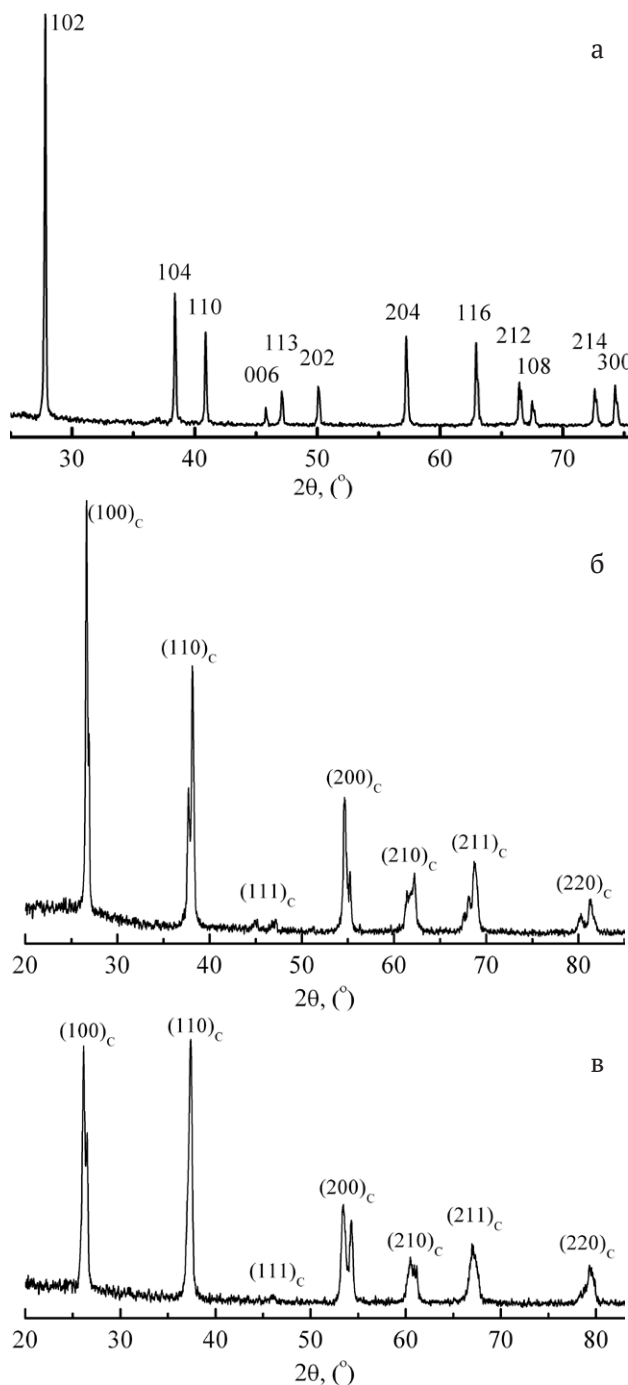


Рис. 1. Рентгенограммы материалов: высокотемпературного (структура типа ильменита) – а; высокочастотного (структура типа перовскита) – б; высокочувствительного (структура типа перовскита) – в

мечность образующихся керамических композиций с плотностью выше 95 % от теоретической, что характерно для применяемых технологий [22]. На рентгенограммах видно, что все материалы хорошо структурированы без примесных фаз. Такая реализация более благоприятных условий для протекания диффузионных и рекристаллизационных процессов обеспечивает формирование более совершенной микроструктуры керамик [23] и, как следствие, улучшение их диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

Удельный вес всех разрабатываемых материалов порядка 4 г/см³, что вдвое меньше, чем в известных Pb-содержащих аналогах. И это позволяет, как говорилось выше, использовать данные материалы в устройствах, в которых весовые характеристики являются решающими.

Полученные низкочастотные материалы могут быть применимы в низкочастотных приёмных устройствах – гидрофонах, микрофонах, сейсмоприёмниках. Среднечастотные материалы могут быть использованы в радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приёма, в том числе, в трансдукторах ультразвуковых (УЗ) передатчиков.

Область применения высокочастотных материалов – УЗ линии задержки на объёмных и поверхностных волнах, устройства медицинской диагностики. Высокочувствительные материалы могут быть полезными, например, в устройствах измерения механических воздействий (давления). Высокотемпературные материалы могут быть использованы для создания пьезоэлектрических датчиков многоразового использования генераторного типа для контроля оборудования (атомные реакторы, ракетно-ядерные комплексы), испытывающих экстремальные термические воздействия. Термостабильные материалы найдут применение при создании датчиков детонации двигателей внутреннего сгорания. Пирозлектрические материалы будут полезны для создания высокоэффективных термоэлементов в устройствах пирометрии излучения, основанных на явлениях пирозлектричества.

4. Заключение

Таким образом, анализ вышеприведенных сведений показал, что возможно использованием механоактивации при синтезе с последующим спеканием горячим прессованием улучшить свойства не содержащих токсичных элементов бессвинцовых сегнетокерамических материалов с низким удельным весом для при-

менений в устройствах, где весовые характеристики являются решающими, а также в разноточных системах в качестве термоэлементов и в других устройствах электроники.

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. Михайлин Ю. А. Интеллектуальные материалы. Полимерные материалы. Изделия. Оборудование. Технологии. 2004;8(63): 6–8.
2. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды / Утв. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.07.2015 г., № 1316-Р.
3. О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации / Федеральный закон от 21.07.2014, №219-ФЗ.
4. Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации / Утв. УК Президента РФ от 1 декабря 2016 г., № 642.
5. Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. *Official Journal of the European Union L. 37.* 2003;46: 19–23.
6. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union. L. 174.* 2011;54: 88–110.
7. Saito Y., Takao H., Tani T., Tatsuhiko N., Kazumasa T., Takahiko H., Toshiatsu N., ... Masaya N. Lead-free piezoceramics. *Nature.* 2004;432: 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
8. Zhang S., Lee H. J., Ma C., Tan X. Sintering effect on microstructure and properties of (K,Na)NbO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* 2011;94: 3659–3665. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04833.x>
9. Liu L. J., Huang Y. M., Li Y. H., ... Thi M. P. Orthorhombic to tetragonal structural phase transition in Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-based ceramics. *Materials Letters.* 2012;68: 300–302. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.103>
10. Bomlai P. Sintering, microstructure and electrical properties of MnO₂ and CuO doped [Na_{0.515}K_{0.485}]_{0.94}Li_{0.06}(Nb_{0.99}Ta_{0.01})O₃ ceramics. *Advanced Materials Research.* 2013;770: 258. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.770.258>
11. Koruza J., Bell A. J., Frömling T., Webber K. G., Wang K., Rödel J. Requirements for the transfer of lead-free

piezoceramics into application. *Journal of Materiomics*. 2018;4: 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.02.001>

12. Zhang Y., Li M., Yang S., Zhai J. Low-temperature sintering of KNN-based lead free ceramics. *Solid State Communications*. 2021;324: 114133. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114133>

13. Zhao Y., Liu J., Yan D. Improved piezoelectric and strain performance of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -doped (Li,K,Na) NbO_3 lead-free piezoceramics. *Journal of Materials Science*. 2019;54: 1126–1135. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2906-z>

14. Yu Z., Chen X., Su Y., ... Liu P. Hot-press sintering $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -0.5 mol % Al_2O_3 ceramics with enhanced ferroelectric and piezoelectric properties. *Journal of Materials Science*. 2019;54: 13457–13466. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03850-9>

15. Пономарев С. Г., Смирнов А. В., Резниченко А. В., ... Соловьев, И. С. Виброуплотнение бессвинцового пьезокерамического материала на основе твердых растворов ниобатов калия и натрия. *Стекло и керамика*. 2019;(9): 31–36. <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00197-5>

16. Shi W., Du J., Zhai Y., ... Fu P. Intrinsic and extrinsic dielectric contributions to the electrical properties in CaZrO_3 -doped KNN-based electrical/optical multifunctional ceramics. *Journal of Materials Science*. 2020;55: 5741–5749. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04444-6>

17. Lu Y., Zhang J., Zhou K., He L. Capacitive energy storage performance of lead-free sodium niobate-based antiferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science*. 2023;58: 11886–11893. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08769-w>

18. Резниченко Л. А., Шилкина Л. А., Разумовская О. Н., Дудкина С. И., Гагарина Е. С., Бородин А. В. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата натрия. *Неорганические материалы*. 2003;39(2): 187–199. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17286888>

19. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития): Сборник трудов Второго Международного молодежного симпозиума, 6-7 сентября 2013, Ростов-на-Дону – г. Туапсе*. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН; 2013. Вып. 2, Т. 1. с. 52–64.

20. Фесенко Е. Г. *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*. М.: Атомиздат; 1972. 248 с.

21. *IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std. 176-1987*. New-York: IEEE; 1988. <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638>

22. Okazaki K. *Ceramic engineering for dielectrics*. Токуо: Gakken Sha Publishing Co. Ltd; 1969. 332 p.

23. Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., ... Рыбьянец А. Н. *Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов*. Т. 1, 2. Ростов-на-Дону: МП «Книга»; 2001–2002. 800 с.

Информация об авторах

Дудкина Светлана Ивановна, с. н. с. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3525-6973>
s.i.dudkina@yandex.ru

Зорин Денис Игоревич, аспирант, лаборант-исследователь отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

dezorin@sfedu.ru

Глазунова Екатерина Викторовна, к. ф.-м. н., н. с. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2596-2471>
kate93g@mail.ru

Шилкина Лидия Александровна, с. н. с. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8048-3617>
lid-shilkina@yandex.ru

Андрюшина Инна Николаевна, к. ф.-м. н., с. н. с. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8058-4381>
fatur6@mail.ru

Андрюшин Константин Петрович, д. ф.-м. н., вед. н. с. отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0147-8359>
e-mail: kpandryushin@gmail.com

Вербенко Илья Александрович, д. ф.-м. н., директор НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6229-9691>
iaverbenko@sfedu.ru

Резниченко Лариса Андреевна, д. ф.-м. н., профессор, заведующая отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4591-1601>
lareznichenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2026; одобрена после рецензирования 09.02.2026; принята к публикации 16.02.2026; опубликована онлайн 01.04.2026.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.3.11. – Физика полупроводников

Электронное строение и пространственная структура химически осажденных высокофосфористых покрытий никеля для применения в передовых технологиях микроэлектроники

В. В. Побединский^{1,2}, Н. С. Буйлов^{1,2✉}, Е. А. Ильина¹, Д. Л. Голощапов¹, Е. С. Керсновский¹, И. В. Польшин¹, А. И. Чукавин³, К. В. Зольников⁴, П. П. Куцько², П. Л. Пармон², И. В. Семейкин², И. В. Коняев², П. В. Середин¹

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

²АО «Научно-исследовательский институт электронной техники»,
ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж 394033, Российская Федерация

³Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск 426067, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследована возможность применения химически осажденных никель-фосфорных покрытий с высоким содержанием фосфора в качестве барьерных слоев для технологии сквозных кремниевых переходов (TSV). По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, содержание фосфора в покрытии составляет 10.2 мас. % (17.8 ат. %). Столь высокое содержание фосфора обеспечивает аморфное состояние покрытия, что является ключевым условием для эффективного выполнения барьерных функций.

Экспериментальная часть: Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ультрамягкого рентгеновского излучения установлено, что сферические глобулярные образования, формирующие покрытие, имеют структуру типа «ядро–оболочка». Показано, что концентрация фосфора в оболочке превышает его содержание в ядре.

Выводы: Полученные результаты представляют значительный интерес для развития современных технологий полупроводниковой промышленности, в частности, для гетерогенной трёхмерной интеграции.

Ключевые слова: химическое осаждение никеля, высокофосфористые покрытия никеля, барьерный слой, TSV технология, гетерогенная 3D интеграция

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGU-2026-0009).

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования Лаборатории нитрид-галлиевой и кремниевой электроники Воронежского государственного университета и Научно-исследовательского института электронной техники. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены в Центре физических и физико-химических методов анализа, изучения свойств и характеристик поверхностей, наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН.

✉ Буйлов Никита Сергеевич, e-mail: buylov@phys.vsu.ru

© Побединский В. В., Буйлов Н. С., Ильина Е. А., Голощапов Д. Л., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Чукавин А. И., Зольников К. В., Куцько П. П., Пармон П. Л., Семейкин И. В., Коняев И. В., Середин П. В., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Побединский В. В., Буйлов Н. С., Ильина Е. А., Голощапов Д. Л., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Чукавин А. И., Зольников К. В., Куцько П. П., Пармон П. Л., Семейкин И. В., Коняев И. В., Середин П. В. Электронное строение и пространственная структура химически осажденных высокофосфористых покрытий никеля для применения в передовых технологиях микроэлектроники. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 143–147. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

For citation: Pobedinsky V. V., Buylov N. S., Ilina E. A., Goloshchapov D. L., Kersnovsky E. S., Polshin I. V., Chukavin A. I., Zolnikov K. V., Kutsko P. P., Parmon P. L., Semeykin I. V., Koniaev I. V., Seredin P. V. Electronic structure and spatial architecture of chemically deposited high-phosphorus nickel coatings for application in advanced microelectronics technologies. *Condensed Matter and Interphases*. . 2026;28(1): 143–147. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

1. Введение

Технология гетерогенной 3D интеграции считается наиболее перспективным направлением развития кремниевой микроэлектроники. Главные преимущества данной технологии заключаются в существенном повышении производительности изделий электронной техники при одновременном уменьшении тепловыделения и существенном уменьшении площади, занимаемой чипом на печатной плате [1, 2].

Производство изделий микроэлектроники с применением 3D технологии подразумевает формирование в кремниевой пластине TSV (through-silicon via) межсоединений. Чаще всего TSV заполняются медью гальваническим способом, в связи с чем возникает необходимость нанесения на его стенки адгезионного, барьерного и затравочного слоев [3–7].

Равномерность и непрерывность барьерного и затравочного слоев существенно влияет не только на качество заполнения TSV отверстий медью, но и на эксплуатационные характеристики готовых полупроводниковых приборов. Традиционно барьерные и затравочные слои получают методом физического осаждения из газовой фазы (PVD) [8], однако при увеличении аспектного соотношения ($AS > 5$) TSV отверстий, возникают сложности при получении конформных покрытий [9]. В качестве альтернативного метода нанесения сплошного барьерного/затравочного слоя рассматривается метод химического осаждения металлов, в частности никеля [10–12]. Наряду с непрерывностью барьерного слоя важным критерием качества является аморфное состояние получаемого покрытия [13]. Химически осажденные покрытия никеля со средним и высоким содержанием фосфора отвечают заявленным требованиям [14, 15], что делает их весьма перспективными для применения в передовой технологии гетерогенной 3D интеграции.

В нашей работе методом химического осаждения были получены высокофосфористые покрытия никеля на кремниевой подложке. С использованием методик чувствительных к изме-

нению электронного строения образцов на разных глубинах анализа нами была произведена оценка пространственной структуры сферических зерен, образующих никелевое покрытие.

2. Материалы и методы

Покрытия химического никеля осаждали на предварительно окисленную подложку монокристаллического кремния с ориентацией (100).

Состав ванны химического никелирования включал 0.08 моль/л хлорида никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 0.28 моль/л гипофосфита натрия ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) в качестве восстановителя, 0.2 моль/л аминокислотной кислоты (NH_2CH_2COOH) в качестве комплексообразователя и 0.12 моль/л ацетата натрия (CH_3COONa) в качестве буферной добавки. pH раствора поддерживали на уровне 5.5 с добавлением 10%-го водного раствора NaOH. Длительность осаждения покрытия химического никеля составляла 3 минуты при температуре 80 °C.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава полученного покрытия проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Quattro-S, оснащенного системой рентгеновского микроанализа EDAX «Octane Elect Plus EDS System». Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) Ni2p и P2p были получены на спектрометре SPECS (Германия). Спектры возбуждались Mg K α -излучением ($E = 1253.6$ эВ). Профилирование поверхности исследуемых образцов проводилось ионами аргона (Ar⁺) при энергии 3 кэВ и плотности электронного тока 10 мкА/см² в течение 2 минут. Рентгеновские эмиссионные P L_{2,3} спектры получали с использованием рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500 при различных глубинах анализа от 10 до 120 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлена микрофотография поверхности полученного нами покрытия никеля на подложке кремния. По данным растровой электронной микроскопии на поверхности исследуемого покрытия наблюдаются глобулярные

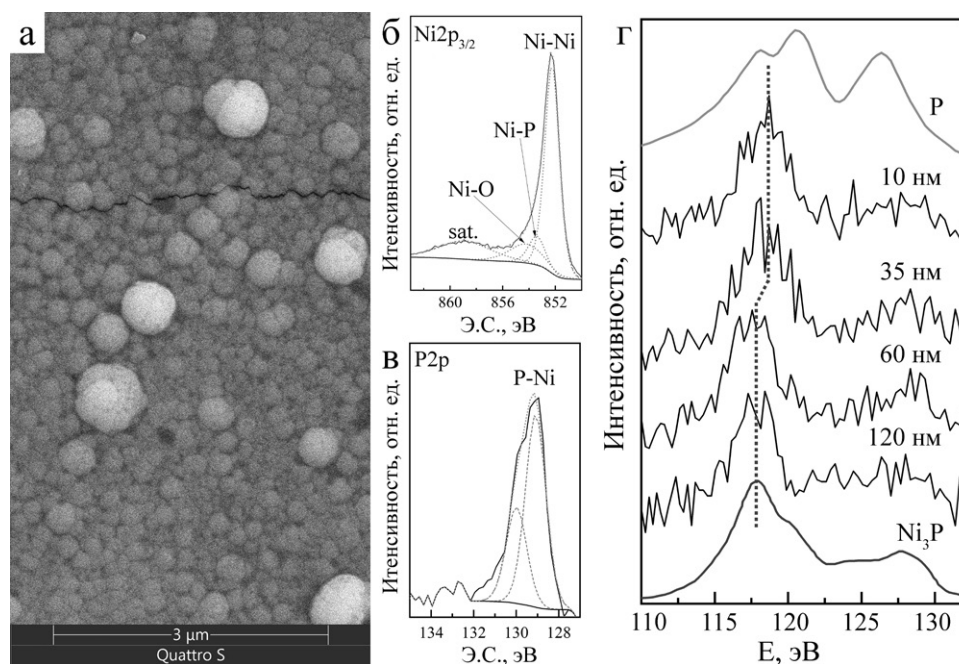


Рис. 1. Результаты исследований химически осажденного покрытия никеля методами: а – сканирующей электронной микроскопии; б, в – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и г – ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии

образования сферической формы. Наиболее распространенный размер глобул составляет приблизительно ~ 200 нм. При этом на поверхности также наблюдаются более крупные образования размером ~ 400 – 500 нм. По данным энергодисперсионного микроанализа (МА) содержание фосфора в покрытии составляет $C_p = 10.2$ мас. % (17.8 ат. %), что позволяет отнести его к классу высокофосфористых.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры никеля ($Ni2p_{3/2}$) и фосфора ($P2p$) приведены на рис. 1б, в. По данным РФЭС (рис. 1б) никель в покрытии находится как в металлическом состоянии ($Ni-Ni$ - 852.2 эВ) [16, 17], так и в состоянии, связанном с кислородом ($Ni-O$ - 854.2 эВ) [18] и фосфором ($Ni-P$ - 853.1 эВ) [19]. На спектре $P2p$ (рис. 1в) наблюдается единственный максимум при 129.1 эВ ($2p_{3/2}$), соответствующий образованию фосфида никеля. Таким образом, по данным РФЭС видно, что весь фосфор в покрытии связан с никелем. С использованием метода факторов относительной чувствительности [20], была рассчитана концентрация фосфора в поверхностных слоях покрытия, которая составила $C_p = 23.2$ ат. %. Концентрация фосфора, рассчитанная по данным моделирования спектров РФЭС (23.2 ат. %), превышает результаты, полученные ранее методом энергодисперсионного микроанализа (17.8 ат. %), что свидетельствует

о неравномерном распределении атомов P в поверхностных и глубинных слоях никелевых глобулярных образований.

На рис. 1г приведены результаты послойного анализа никелевого покрытия методом ультрамягкой рентгеновской электронной спектроскопии (УМРЭС). По данным УМРЭС весь фосфор в покрытии находится в связанном с никелем состоянии. При этом экспериментальные $P L_{2,3}$ спектры фосфора при глубине анализа 120 и 60 нм повторяют форму эталонного спектра фазы Ni_3P . При глубинах анализа 10 и 35 нм наблюдается смещение главного максимума спектров в область больших энергий, что может быть связано с повышением концентрации фосфора в поверхностных слоях глобул покрытия.

Схематическое представление структуры сферических глобул никелевого покрытия представлено на рис. 2. По результатам оценки среднего размера сферических глобул (порядка ~ 200 нм) и послойного спектрального анализа никелевого покрытия видно, что поверхностные слои никелевых глобул обогащены атомами фосфора. С увеличением глубины анализа содержание фосфора уменьшается. Таким образом, можем предположить, что структура глобулярных образований, формирующих никелевое покрытие, может быть описана моделью ядро-оболочка. При этом ядро обогащено атомами

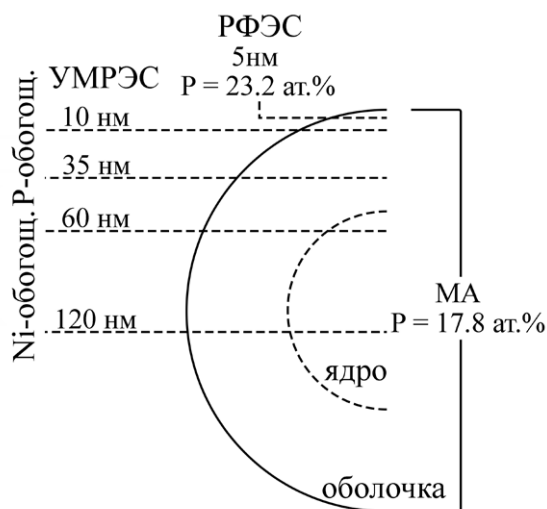


Рис. 2. Схематическое представление глобул никелевого покрытия

никеля, в то время как оболочка обогащена атомами фосфора.

4. Заключение

В работе показана возможность применения химически осажденных покрытий никеля в качестве барьерных слоев в TSV технологии. Содержание фосфора в никелевом покрытии, осажденном на подложку окисленного кремния, составляет $C_p = 10.2$ мас. % (17.8 ат. %), что позволяет отнести его к классу высокофосфористых.

Используя методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с возможностью проводить послойный анализ по глубине до 120 нм показано, что сферические глобулярные образования, формирующие никелевое покрытие можно описать моделью ядро-оболочка. При этом оболочка содержит больше атомов фосфора по сравнению с ядром.

Полученные результаты важны для формирования научно-технического задела в области передовых технологий полупроводниковой промышленности, в частности в области технологии гетерогенной 3D интеграции.

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 M., Wang T., Hou F., Su P., Sun C., Luan H. A 3D TSV-MEMS based heterogeneous Integration technology for RF application. In: *2021 22nd International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. Xiamen, China: IEEE; 2021; 1–4. <https://doi.org/10.1109/icept52650.2021.9567915>
- Green D. S., Dohrman C. L., Demmin J., Zheng Y., Chang T.-H. A revolution on the horizon from DARPA: heterogeneous integration for revolutionary microwave/millimeter-wave circuits at DARPA: progress and future directions. *IEEE Microwave Magazine*. 2017;18(2): 44–59. <https://doi.org/10.1109/MMM.2016.2635811>
- Kim Y., Park A.-Y., Kao C.-L., Su M., Black B., Park S. Prediction of deformation during manufacturing processes of silicon interposer package with TSVs. *Microelectronics Reliability*. 2016;65: 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2016.07.153>
- Murugesan M., Mori K., Bea J. C., Koyanagi M., Fukushima T. High aspect ratio through-silicon-via formation by using low-cost electroless-Ni as barrier and seed layers for 3D-LSI integration and packaging applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2020;59(SG): SGGC02. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab75b8>
- Kim Y., Jin S., Park K., Lee J., Lim J.-H., Yoo B. Effect of pulse current and pre-annealing on thermal extrusion of Cu in through-silicon via (TSV). *Frontiers in Chemistry*. 2020;8: 771. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00771>
- Zhao Z., Liu Z., Chen L., Sun Q., Liu H., Sun Y. FEA study on the TSV copper filling influenced by the additives and electroplating process. *Microelectronic Engineering*. 2023;275: 111981. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.111981>
- Zhang Z., Ding Y., Xiao L., ... Xie H. Enabling continuous Cu seed layer for deep through-silicon-vias with high aspect ratio by sequential sputtering and electroless plating. *IEEE Electron Device Letters*. 2021;42(10): 1520–1523. <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3105667>
- Mariappan M., Mori K., Koyanagi M., Fukushima T. A TSV-last approach for 3D-IC integration and packaging using WNi platable barrier layer In: *2021 IEEE 71st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. San Diego, CA, USA: IEEE; 2021: 315–320. <https://doi.org/10.1109/ectc32696.2021.00060>
- Armini S. Cu electrodeposition on resistive substrates in alkaline chemistry: effect of current density and wafer RPM. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158(6): D390. <https://doi.org/10.1149/1.3576121>
- Buylov N. S., Sotskaya N. V., Kozaderov O. A., ... Seredin P.V. Fabrication and Characterization of thin metal films deposited by electroless plating with organic additives for electrical circuits applications. *Micromachines*. 2023;14(6): 1151. <https://doi.org/10.3390/mi14061151>
- Shimizu T., Shingubara S., Matsui K., ... Motoyoshi M. Low cost TSV fabrication technologies using anisotropic Si wet etching and conformal electroless plating of barrier and seed metals In: *2021 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*. Kyoto, Japan: IEEE; 2021: 1–3. <https://doi.org/10.1109/iitc51362.2021.9537363>
- Shingubara S., Matsudaira T., Shimizu T. (Invited) Film properties of various electroless plated Co alloy films formed on SiO₂/Si substrate and its interdiffusion properties

against Cu. *ECS Meeting Abstracts*. 2020;MA2020-01(20): 1219–1219. <https://doi.org/10.1149/MA2020-01201219mtgabs>

13. Murugesan M., Mori K., Kojima T., ... Koyanagi M. Nano Ni/Cu-TSVs with an improved reliability for 3D-IC integration application In: *2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*. Saratoga Springs, NY, USA: IEEE; 2020: 1–5. <https://doi.org/10.1109/asmc49169.2020.9185397>

14. Fayyad E. M., Abdullah A. M., Hassan M. K., Mohamed A. M., Jarjoura G., Farhat Z. Recent advances in electroless-plated Ni-P and its composites for erosion and corrosion applications: a review. *Emergent Materials*. 2018;1(1–2): 3–24. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0010-4>

15. Guo Z., Keong K. G., Sha W. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;358(1–2): 112–119. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00069-0)

16. Hengne A. M., Samal A. K., Enakonda L. R., ... Basset J.-M. Ni-Sn-supported ZrO₂ catalysts modified by indium for selective CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Omega*. 2018;3(4): 3688–3701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00211>

17. Hu X., Tian X., Lin Y.-W., Wang Z. Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Advances*. 2019;9(54): 31563–31571. <https://doi.org/10.1039/C9RA07258F>

18. Ramkumar R., Dhakal G., Shim J.-J., Kim W. K. NiO/Ni nanowafers aerogel electrodes for high performance supercapacitors. *Nanomaterials*. 2022;12(21): 3813. <https://doi.org/10.3390/nano12213813>

19. Xu W., Zhu L., Sun Z., ... Sun H. P-Induced permeation of nickel into WO₃ octahedra to form a synergistic catalyst for urea oxidation**. *ChemSusChem*. 2022;15(24): e202201584. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201584>

20. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update Moulder J. F., Chastain J. (eds.). Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation; 1992. 261 p.

Информация об авторах

Побединский Виталий Владимирович, к. т. н., советник генерального директора, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

pobedinsky@niiet.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>

buylov@phys.vsu.ru

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

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

Керсновский Евгений Сергеевич, аспирант, техник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-8215-6077>

kernovsky@phys.vsu.ru

Польшин Иван Васильевич, магистр, лаборант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-7639-6538>

polshin@phys.vsu.ru

Чукавин Андрей Игоревич, к. ф.-м. н., с. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9590-9238>

chukavin@udman.ru

Зольников Константин Владимирович, к. т. н., доцент, заведующий базовой кафедрой технического и программного обеспечения вычислительных и информационных систем, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-4539-7556>

kvzolzolkoff@yandex.ru

Куцько Павел Павлович, к. т. н., генеральный директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

kutsko@niiet.ru

Пармон Павел Леонидович, директор по качеству, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

p.parmon@niiet.ru

Семейкин Игорь Валентинович, к. т. н., технический директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

sig@niiet.ru

Коняев Иван Васильевич, к. т. н., ведущий инженер, Научный исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

konyaev@niiet.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2026; одобрена после рецензирования 24.02.2026; принята к публикации 25.02.2026; опубликована онлайн 01.04.2026.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 538.913

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13560>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Детектирование ацетона сенсором на основе клиноптилолита

Е. А. Попов¹✉, Д. С. Потанина¹, Е. В. Богатиков¹

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

Аннотация

Цель статьи: Активное развитие микробиореакторов, использующихся в широком спектре биотехнологических, медицинских, сельскохозяйственных, экологических задач, требует совершенствования их элементной базы, в том числе, газочувствительных сенсоров различных метаболитов. Особое предпочтение при этом отдается сенсорам, которые способны распознавать состав сложных газовых смесей без использования громоздких и дорогих структур. Перспективным в этом направлении являются сенсоры на основе цеолитов.

Экспериментальная часть: Рассмотрены кривые релаксации ионной проводимости цеолитов при приложении ступенчатых импульсов напряжения. Показано выполнение степенной зависимости тока ионной проводимости от времени с параметрами, зависящими от сорбции паров ацетона.

Выводы: Полученные результаты демонстрируют возможность применения газочувствительных сенсоров на основе клиноптилолита для детектирования ацетона, что важно для их применения в составе микробиореакторов.

Ключевые слова: клиноптилолит, цеолит, ацетон, газочувствительный сенсор, микробиореактор, ионная проводимость

Для цитирования: Попов Е. А., Потанина Д. С., Богатиков Е. В. Детектирование ацетона сенсором на основе клиноптилолита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 148–152. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13560>

For citation: Popov E. A., Potanina D. S., Bogatikov E. V. Detection of acetone by a clinoptilolite-based sensor. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 148–152. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13560>

✉ Попов Евгений Анатольевич, e-mail: crystal.guy@yandex.ru

© Попов Е. А., Потанина Д. С., Богатиков Е.В., 2026



Введение

В настоящее время активно развивается элементная база микробиореакторов, контролирующих и оптимизирующих условия роста микроорганизмов, клеток и тканей. Важным компонентом микробиореакторов [1–4] являются газочувствительные сенсоры, которые позволяют регистрировать продукты жизнедеятельности микроорганизмов [5, 6]. Особенностью таких сенсоров являются одноразовый характер их применения, а также повышенные требования к миниатюризации и стоимости.

Перечисленным требованиям удовлетворяют сенсоры на основе природных цеолитов [7–13]. Наличие в кристаллической решетке системы каналов с диаметром до 1 нм обеспечивает сорбционные процессы, влияющие на электрофизические свойства цеолитов. Распространенность цеолитов в природе обеспечивает их низкую стоимость. Особенный интерес представляет возможность использования единственного сенсора для детектирования смеси газов. Это особенно важно для микробиореакторов, в которых крайне ограничено пространство в сменных блоках с ростовыми камерами, где затруднено размещение мультисенсорных структур с большим количеством чувствительных элементов. В качестве перспективного цеолита представляется наиболее распространенный природный цеолит – клиноптилолит, имеющий достаточно большие каналы с размером ~ 0.8 нм.

Наиболее часто для регистрации отклика сенсоров на основе цеолитов используется импедансная спектроскопия [14–17]. Однако при этом невозможно зафиксировать ряд долговременных процессов, связанных с дрейфом ионов в каналах цеолита [18]. Решением является регистрация отклика на ступенчатую функцию напряжения. Ранее была показана возможность выделения отклика на сорбцию паров аммиака на фоне сорбции паров воды [19]. При использовании сенсоров в микробиореакторах важно также детектирование таких метаболитов, как ацетон или этиловый спирт. Они более сложны для детектирования, так как имеют крупные молекулы, которые слабо участвуют в ионном переносе в каналах цеолитов.

Целью данной работы являлся поиск параметров отклика сенсоров на основе клиноптилолита, обеспечивающих детектирование паров ацетона для использования сенсоров в составе микробиореакторов.

1. Экспериментальная часть

В качестве сенсора использовалась система встречно-штыревых электродов (40×20 мм, шаг электродов 2 мм) со слоем клиноптилолита. Газочувствительный слой формировался осаждением из водной суспензии цеолита без применения дополнительных связующих (так как сенсоры в микробиореакторах являются одноразовыми и не требуется их механическая прочность и долговечность).

Схема проведения эксперимента соответствовала использованной ранее в работе [19] при обнаружении паров аммиака. Для наблюдения процесса релаксации ионной проводимости на электроды подавалась серия ступенчатых импульсов постоянного напряжения переменной полярности. Длительность импульсов составляла 30 с, размах прикладываемого напряжения 5 В. Для измерения тока, протекающего через слой цеолита, измерялось падение напряжения на измерительном резисторе, включенном последовательно с сенсором. Падение напряжение на резисторе предварительно усиливалось прецизионным инструментальным усилителем, после чего оцифровывалось с помощью 24-битного сигма-дельта АЦП с частотой дискретизации 20 Гц, позволяющей производить аппаратное подавление сетевых помех 50 Гц. Полученные данные сглаживались методом скользящего среднего по 5 точкам и передавались на компьютер. В результате, размах шума в полученных данных не превышал 0.1 нА.

Сенсор помещался в эксикатор, влажность внутри которого задавалась насыщенным раствором соли (NaCl – для получения относительной влажности 75 % и KCl для получения относительной влажности 84 %). Относительная влажность и температура дополнительно контролировались датчиками с погрешностью 1 % и 1 °С соответственно. Перед помещением в эксикатор сенсор нагревался до температуры ~ 80 °С для проведения десорбции. Эффективность десорбции контролировалась по измерению ионной проводимости. После помещения сенсора в эксикатор на протяжении 24 ч производилась выдержка при постоянной температуре (20 °С либо 25 °С) для достижения состояния равновесия. В начале проведения эксперимента на протяжении 1 ч производилась запись результатов без добавления паров ацетона, после чего в эксикатор подавался раствор ацетона, обеспечивающий при испарении концентрацию паров ~ 1000 ppm (что соответствует порогу восприятия

ацетона обонянием человека), либо ~50000 ppm (что примерно соответствует средней смертельно опасной концентрации ацетона для животных). Запись результатов продолжалась ~ 4 ч.

2. Результаты и обсуждение

Пример измерения тока ионной проводимости при приложении импульсов переменной полярности приведен на рис. 1а. Согласно представленным результатам эксперимент можно разделить на 4 стадии (обозначены на рис. 1а римскими цифрами I–IV). На первой стадии – до введения раствора ацетона в эксикатор – амплитуда отклика на ступенчатые импульсы постоянна. На второй стадии – после введения ацетона – начинается падение амплитуды отклика. На третьей стадии амплитуда отклика вновь начинает возрастать и на четвертой стадии эксперимента она достигает насыщения (при этом амплитуда превышает начальную, соответствующую отсутствию паров ацетона).

На рис. 1б представлен фрагмент временного ряда, соответствующий второй стадии эксперимента, а на рис. 1в представлен фрагмент релаксации ионной проводимости в двойных логарифмических координатах.

гарифмических координатах. Видно выполнение классического степенного закона Кюри – фон Швейдлера [18], при этом в определенный момент времени происходит смена показателя степени, что является типичным для цеолитов, в которых основной вклад вносит ионная проводимость в системе каналов кристаллической решетки [18, 20].

Значения показателей степени, полученные в эксперименте, приведены в таблице. Значения показателя n_1 соответствуют начальному этапу релаксации проводимости (~2.5 с от момента ступенчатого изменения приложенного напряжения), тогда как показатель n_2 соответствует заключительному этапу релаксации (интервал времени ~20÷30 с). Как видно, введение большой концентрации паров ацетона сопровождается уменьшением показателя n_1 на всех стадиях эксперимента. Напротив, показатель n_2 сначала уменьшает свое значение, а затем увеличивает. При этом отношение показателей n_2/n_1 всегда растет с момента введения ацетона. Такое поведение сохраняется как при изменении температуры проведения эксперимента, так и при изменении относительной влажности.

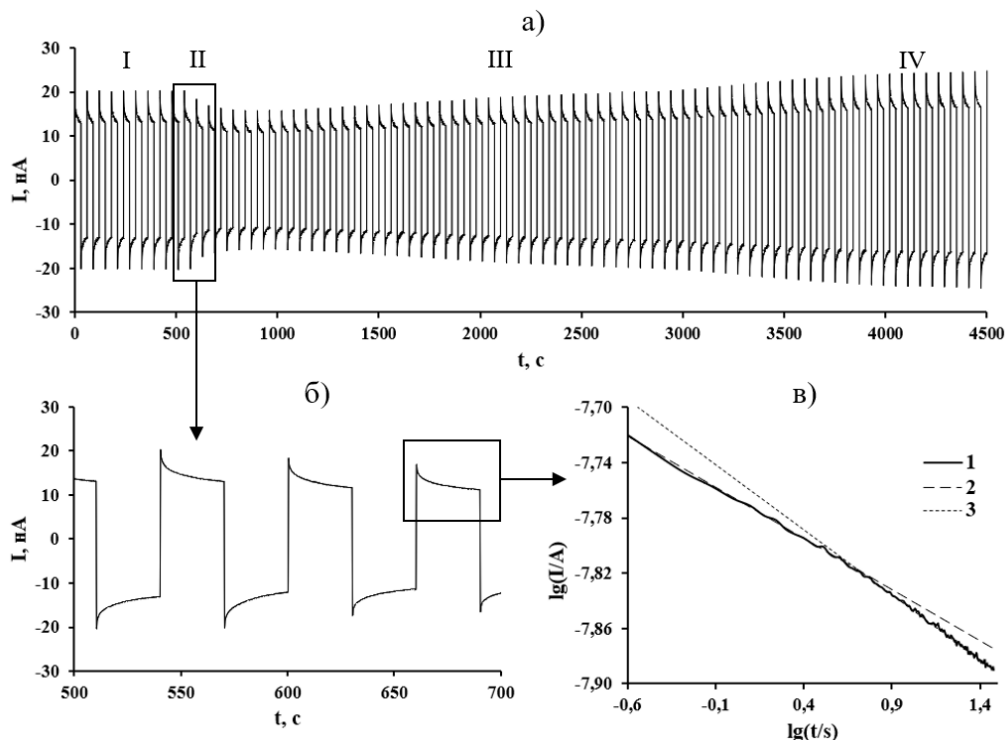


Рис. 1. Отклик сенсора на основе клиноптилолита на ступенчатые импульсы напряжения в отсутствии паров ацетона (I) и в присутствии паров ацетона (II–IV): а) временная зависимость тока ионной проводимости; б) временная зависимость тока ионной проводимости в момент введения паров ацетона; в) степенной характер релаксации ионной проводимости: 1 – экспериментальная кривая в двойных логарифмических координатах; 2 – аппроксимирующая степенная зависимость для участка $t < 2.5$ с; 3 – аппроксимирующая степенная зависимость для участка $20 < t < 30$ с

Таблица. Значения степенных показателей для кривых релаксации ионной проводимости клиноптилолита

Содержание паров ацетона, ppm	T, °C	отн. вл., %	Стадия эксперимента	n1	n2	n2/n1
~50000	25	75	I	0.081	0.108	1.33
			II	0.070	0.095	1.36
			III	0.073	0.104	1.42
			IV	0.072	0.102	1.42
		84	I	0.088	0.124	1.41
			II	0.076	0.113	1.49
			III	0.075	0.114	1.52
			IV	0.075	0.125	1.67
	20	75	I	0.085	0.102	1.20
			II	0.073	0.088	1.21
			III	0.074	0.094	1.27
			IV	0.076	0.100	1.32
~1000	25	75	I	0.075	0.098	1.31
			II	0.076	0.101	1.33
			III	0.080	0.118	1.48
			IV	0.078	0.120	1.54

При низкой концентрации ацетона сохраняются рост отношения n_2/n_1 с введением ацетона, однако вызван он не уменьшением показателя n_1 , а ростом показателя n_2 .

По сравнению с существенным изменением показателей степени, полученными ранее при сорбции паров аммиака [19], изменение показателей степени при сорбции ацетона имеет существенно меньшее значение. Это вызвано тем, что молекулы аммиака, во-первых, имеют существенно меньший диаметр и, следовательно, большую подвижность в порах цеолита по сравнению с ацетоном. Во-вторых, ионы аммония, образующиеся в порах цеолита, непосредственно участвуют в ионной проводимости. В случае же с ацетоном влияние на проводимость, видимо, является косвенным (изменение подвижности воды и ионов металлов в порах цеолита, а также изменение количества молекул воды в порах).

3. Заключение

Обнаруженное изменение степенных показателей кривой релаксации проводимости клиноптилолита в присутствии паров ацетона позволяет рассматривать сенсор на основе цеолита в качестве перспективного элемента микробиореакторов. Показано, что в качестве важного параметра для детектирования ацетона можно использовать отношение степенных показателей на различных этапах релаксации ионной 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

- Kim K. R., Yeo W.-H. Advances in sensor developments for cell culture monitoring. *BMEMat.* 2023;1(4): e12047. <https://doi.org/10.1002/bmm2.12047>
- Jansen R., Morschett H., Hasenklever D., Moch M., Wiechert W., Oldiges M. Microbioreactor-assisted cultivation workflows for time-efficient phenotyping of protein producing *Aspergillus niger* in batch and fed-batch mode. *Biotechnology Progress.* 2021;37: e3144. <https://doi.org/10.1002/btpr.3144>
- Fink M., Cserjan-Puschmann M., Reinisch D., Striedner G. High-throughput microbioreactor provides a capable tool for early stage bioprocess development. *Scientific Reports.* 2021;11: 2056. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81633-6>
- Podunavac I., Knežić T, Djisalov M., ... Radonic V. Mammalian cell-growth monitoring based on an impedimetric sensor and image processing within a microfluidic platform. *Sensors.* 2023;23(7):3748. <https://doi.org/10.3390/s23073748>
- Viebrock K., Rabl D., Meinen S., ... Krull R. Microsensor in microbioreactors: full bioprocess characterization in a novel capillary-wave microbioreactor. *Biosensors.* 2022;12(7): 512–530. <https://doi.org/10.3390/bios12070512>

6. Helwig A., Hackner A., Müller G., Zappa D., Sberveglieri G. Self-test procedures for gas sensors embedded in microreactor systems. *Sensors*. 2018;18(2): 453–468. <https://doi.org/10.3390/s18020453>
7. Park J., Tabata H. Gas sensor array using a hybrid structure based on zeolite and oxide semiconductors for multiple bio-gas detection. *ACS Omega*. 2021;6(33): 21284–21293. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01435>
8. Stosic D., Zholobenko V. Application of zeolite-based materials for chemical sensing of VOCs. *Sensors*. 2025;25(5): 1634–1658. <https://doi.org/10.3390/s25051634>
9. Yamada Y., Hiyama S., Toyooka T., ... Tabata H. Ultratrace measurement of acetone from skin using zeolite: toward development of a wearable monitor of fat metabolism. *Analytical Chemistry*. 2015;87(15): 7588–7594. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00296>
10. Kucherenko I. S., Soldatkin O. O., Dzyadevych S. V., Soldatkin A. P. Application of zeolites and zeolitic imidazolate frameworks in the biosensor development. *Biomaterials Advances*. 2022;143: 213180. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.213180>
11. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine. *Biomaterials Science*. 2018;6(5): 974–989. <http://dx.doi.org/10.1039/C8BM00028J>
12. Wang W., Zhang Q., Lv R., Wu D., Zhang S. Enhancing formaldehyde selectivity of SnO₂ gas sensors with the ZSM-5 modified layers. *Sensors*. 2021;21(12): 3947–962. <https://doi.org/10.3390/s21123947>
13. Симонов В. Н., Фомкин А. А., Школин А. В., Меньшиков И. Е. Ацетон-нейтральный адсорбционный сенсор влажности выдыхаемого воздуха при диагностике сахарного диабета. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023;59(4): 456–460. <https://doi.org/10.31857/S004418562370050X>
14. Reiß S., Hagen G., Moos R. Zeolite-based impedimetric gas sensor device in low-cost technology for hydrocarbon gas detection. *Sensors*. 2008;8(12): 7904–7916. <https://doi.org/10.3390/s8127904>
15. Zheng Y., Li X., Dutta P. K. Exploitation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors. *Sensors*. 2012;12(4): 5170–5194. <https://doi.org/10.3390/s120405170>
16. Pullano S. A., Falcone F., Critello D. C., Bianco M. G., Menniti M., Fiorillo A. S. An affordable fabrication of a zeolite-based capacitor for gas sensing. *Sensors*. 2020;20(7): 2143. <https://doi.org/10.3390/s20072143>
17. Wu Q., Zheng Y., Jian J., Wang J. Gas sensing performance of ion-exchanged Y zeolites as an impedimetric ammonia sensor. *Ionics*. 2017;23: 751–758. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1849-0>
18. Jonscher A. K., Haidar A. R. The time-domain response of humid zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1986;82(12): 3553–3560. <https://doi.org/10.1039/F19868203553>
19. Куцова Д. С., Богатиков Е. В., Смирнова К. Г., Глушков Г. И. Анализ состава сложной газовой смеси сенсором на основе цеолита. *Нано- и микросистемная техника*. 2016; 18(9): 589–592. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26711244>
20. Вейсман В. Л., Марков В. Н., Николаева Л. В., Панькова С. В., Соловьев В. Г. Проводимость монокристаллов цеолитов. *Физика твердого тела*. 1993;35(5): 1390–1393. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/14932>

Информация об авторах

Попов Евгений Анатольевич, аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0007-5323-7238>
crystal.guy@yandex.ru

Потанина Дарья Сергеевна, аспирантка кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-0453-0977>
potanina.ds@gmail.com

Богатиков Евгений Васильевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-5349-1466>
evbogatikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2025; одобрена после рецензирования 30.10.2025; принята к публикации 14.11.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13601>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Клетки *E. coli* как источник биогибридного материала: исследование методами электронной микроскопии и микроанализа

С. Ю. Турищев¹✉, Е. А. Беликов¹, Е. В. Паринава¹, Д. З. Куреши¹, О. А. Чувенкова¹,
В. Сиваков², С. С. Антипов¹

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

²Leibniz Institute of Photonic Technology,
Albert-Einstein-Str., 9, Jena 07745, Germany

Аннотация

Цель работы: Работа посвящена исследованиям клеток кишечной палочки *E. coli*, сформированных в условиях суперпродукции белка бактериоферритина Dps. Молекулы этого белка способны формировать биогибридные структуры, аккумулируя в своих внутренних полостях неорганические наночастицы системы железо-кислород с идентичными свойствами, в том числе размерами в пределах единиц нанометров. Известные подходы для получения молекул белка бактериоферритина Dps основаны на разрушении их источника – клеток *E. coli*. Важным вопросом для изучения и последующего применения является установление возможности выделения молекул этого белка без разрушения клеток *E. coli* для формирования биогибридных структур.

Экспериментальная часть: Клетки кишечной палочки *E. coli* выращивались в условиях суперпродукции молекул белка бактериоферритина Dps, затем наносились на подложку фольги молибдена для проведения исследований методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. По данным о морфологии и элементном составе изучена возможность формирования молекул белка без разрушения клеток, с целью формирования биогибридных структур на их основе.

Выводы: Установлено, что в условиях суперпродукции белка молекулы бактериоферритина Dps вырабатываются клетками кишечной палочки *E. coli* с возможными выбросами заметного количества этого белка во внеклеточное пространство. Морфология самих клеток *E. coli* не претерпевает изменений в условиях суперпродукции и при выбросах белка. При добавлении соли Мора в культуральную жидкость белок, выделяемый во внеклеточное пространство, содержит заметное количество атомов железа, что может являться результатом формирования биогибридных структур молекулами бактериоферритина Dps. Полученные результаты демонстрируют возможный, простой и доступный способ формирования биогибридных структур, содержащих наночастицы системы железо-кислород, для использования в технологиях, среди которых адресная доставка наночастиц или функционализация доступных поверхностей.

Ключевые слова: клетки *E. coli*, молекулы белка Dps, суперпродукция белка, биогибридный материал, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, морфология и состав

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-12-00413, <https://rscf.ru/project/25-12-00413/>. ВС выражает признательность Немецкому научно-исследовательскому фонду (DFG) за финансовую поддержку в рамках проекта № SI1893/18-1 (2018–2019 гг.).

Для цитирования: Турищев С. Ю., Беликов Е. А., Паринава Е. В., Куреши Д. З., Чувенкова О. А., Сиваков В., Антипов С. С. Клетки *E. coli* как источник биогибридного материала: исследование методами электронной микроскопии и микроанализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 153–158. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13601>

✉ Турищев Сергей Юрьевич, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

© Турищев С. Ю., Беликов Е. А., Паринава Е. В., Куреши Д. З., Чувенкова О. А., Сиваков В., Антипов С. С., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Turishchev S. Yu., Belikov E. A., Parinova E. V., Kureshi D. Z., Chuvenkova O. A., Sivakov V., Antipov S. S. *E. coli* cells as a source of biohybrid material: electron microscopy and microanalysis study. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 153–158. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13601>

1. Введение

Природоподобные материалы и структуры являются перспективным объектом современных научных исследований и проработки технологических подходов с точки зрения низкой затратности или эффективности и гибкости в их практическом использовании [1–5]. Ярким примером такого класса объектов являются молекулы белка, например бактериоферритина Dps (DNA-binding Protein from Starved cells – ДНК-связывающий белок голодающих клеток) бактерий кишечной палочки *Escherichia coli* (*E. coli*) который является представителем бактериальных ферритинов [1, 4]. Эти природные объекты известны своей способностью формировать внутри пустот молекул неорганические наночастицы системы железо-кислород (Fe–O) заданного состава и заданного размера [1, 4, 6–8]. Более того, результатом формирования биогибридного материала является тот факт, что каждая из частиц изначально, в силу своего природного происхождения, является упакованной в органический контейнер, собственно молекулу белка. Такие объекты могут храниться длительное, практически не ограниченное время без изменения макро- и микроскопических свойств. Наконец учитывая, что хранение молекулярной культуры или биогибридного материала происходит в жидкой среде, такие объекты удобно точно и целевым образом доставлять в рамках используемой технологии [9]. Источником молекул бактериоферритина Dps являются клетки кишечной палочки *E. coli*. Традиционным способом получения белка здесь является его выделение при полном разрушении клеток-источников, с дальнейшей последовательностью сложных, зачастую затратных биофизических и биохимических процедур очистки, фильтрации и стабилизации молекулярной культуры [1–2, 7, 10]. В дальнейшем, уже после того как клетки разрушены, а молекулярная культура бактериоферритина Dps выделена, для формирования биогибридного материала происходит взаимодействие с продуктами разложения соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ как источника двухвалентного железа (Fe^{2+}) в культуральном растворе. Природная функция молекул Dps состоит в депонировании или аккумуляции оксида железа Fe^{2+} , токсичного для биологической культуры, в наночастицу преимущественно состоящую из

железа Fe^{3+} , связанного с кислородом [4, 8]. Отметим, что размеры внешних стенок молекулы белка, по данным полученным нами ранее, не превышают десяти нанометров, при этом размеры наночастиц сформированных внутри молекул, могут составлять несколько нанометров [4, 6, 7]. Одна молекула белка Dps может выступать как однократная «установка» для контролируемого получения биогибридной структуры с неорганической наночастицей заданных свойств, в том числе, размеров, вплоть до единиц нанометров. Привлекательным развитием подходов для получения молекулярной культуры или биогибридных объектов на ее основе является попытка использовать клетки кишечной палочки *E. coli* для выделения белка без их разрушения, то есть многократно. Тогда клетку, объект гораздо более массивный, по сравнению с молекулой, можно рассматривать как своего рода «фабрику» по производству гибридных структур.

Отметим, что при такой модификации клеточной культуры, которая приводит к выделению белка в достаточных количествах [11] и без разрушения клеток, ключевым вопросом является влияние источника атомов железа, например, соли Мора, необходимого для образования биогибридных наноструктур, на свойства, в первую очередь морфологию (модифицированных) клеток *E. coli*. Попытки использования клеток для многократного производства молекул могут привести к нарушению формы такого природного источника биогибридного материала. Поэтому важной и нужной задачей является изучение морфологии и элементного состава модифицированной клеточной культуры.

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) является одним из наиболее востребованных в диагностике разнообразных объектов, включая наноразмерные структуры и биоматериалы. Возможности метода позволяют с высоким латеральным разрешением изучать особенности морфологии объектов самого различного происхождения, в том числе природного [3, 9, 12–14]. Одним из самых востребованных дополнительных методов растровой электронной микроскопии является возможность проведения энергодисперсионного рентгеновского микроанализа объекта, изучаемого в электронном микроскопе. Применение этого метода, в рамках единого эксперимента с изучением морфологии посред-

ством растровой электронной микроскопии позволяет получить информацию о присутствии того или иного элемента в составе микроскопического участка изучаемого объекта. Исследованиям модифицированных клеток *E. coli* как многократного источника молекулярного материала или биогибридных структур методами РЭМ и микроанализа посвящена настоящая работа.

2. Экспериментальная часть

Для достижения условий суперпродукции белка предварительно выращенные клетки *E. coli* BL21*(DE3) до оптической плотности 0.4 ($\lambda = 600$ нм) отмывали буферным раствором, содержащим 0.1M Tris-HCl (pH 8.0) от остатков питательной среды и подвергали воздействию CaCl_2 согласно методике, описанной в [15] для формирования перфораций в клеточной мембране. Затем к клеточной суспензии добавляли предварительно подготовленный водный раствор кольцевых молекул плазмидной ДНК pGEMdps (пДНК), содержащих полноразмерную копию гена Dps. Исходя из насыщающей концентрации пДНК при трансформации равной 10 мкг/мл, к клеткам добавляли по 0.5 мкл их раствора с последующей получасовой инкубацией на льду, затем подвергали тепловому воздействию при 42 °C в течение 2 минут. Затем пробирки помещали в ледяную баню на 2 минуты, после чего клетки переносили в 750 мкл SOC-раствора, содержащего триптон (20 г/л), дрожжевой экстракт (5.5 г/л), NaCl (10 мМ), KCl (2.5 мМ), $\text{MnCl}_2/\text{MgSO}_4$ (10 мМ), глюкозу (20 мМ) и инкубировали 1 час, при 37 °C в термостате при постоянном перемешивании при 180 об/мин. После этого суспензию клеток центрифугировали, а полученный осадок объемом примерно 50 мкл высевали на чашки Петри с LB-агаром (pH 7.4), содержащим триптон (10 г/л), дрожжевой экстракт (5 г/л), NaCl (10 г/л), бактоагар (15 г/л) и ампициллин (20 мкг/мл). Рост полученных клеток осуществляли при 37 °C в присутствии ампициллина (20 мкг/мл) на протяжении 16 часов в присутствии 0.02 мМ IPTG. Наличие рекомбинантного белка Dps контрольно оценивали с помощью электрофореза в 12.5%-ном денатурирующем полиакриламидном геле по модифицированному методу Дэвиса. Далее клетки осаждали центрифугированием при 10 000 об/мин, отмывали два раза от среды холодным буфером, содержащим 0,1M Tris-HCl (pH 8.0) и использовали для исследований. В качестве источника железа использовали све-

жеприготовленный раствор соли Мора, которую добавляли в раствор белка до достижения концентрации ионов железа 0.25 мМ и инкубировали его в течение 15 минут, после чего добавляли такую же порцию соли Мора и повторяли инкубацию, полученный образец использовали в исследованиях. Образцы представляли собой результат наслаивания клеточной культуры на предварительно очищенную фольгу молибдена.

Использовался растровый электронный микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа. Применялся режим регистрации вторичных электронов с малыми значениями ускоряющих напряжений до 5 кВ, необходимый для работы с биоструктурами. Для оценки площадей, занимаемых клетками, и оценки разброса их формы, использовался программный пакет Image J. Был получен энергодисперсионный (рентгеновский) спектр от участка поверхности площадью ~ 15×20 мкм, для которого было выполнено картирование распределения элементов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено изображение поверхности клеточного массива, сформированного на поверхности фольги молибдена, полученного методом РЭМ. Данные о форме и размерах клеток, их массивов (скоплений), представлены на рис. 1а, информация о форме и размерах одиночной клетки дана на рис. 1б, а секция «в» этого же рисунка представляет результат оценки размеров клеток участка поверхности рис. 1а, выполненной по площадям клеток. Отметим, что размеры клеток кишечной палочки, выращенных в условиях суперпродукции белка, составляют порядка трех микрометров в длину и одного микрометра в ширину, что соответствует выбранному типу клеток [12], имеют в целом овальную форму с четкими границами, наблюдение которых позволяет предположить, что высота клетки сопоставима с ее шириной, в том числе после вакуумирования сформированного клеточного массива в камере электронного микроскопа. Также отметим, что в результате наслаивания удается сформировать достаточно плотный слой клеток, распределенных по поверхности фольги «островками» высотой в одну клетку, неполностью покрывающих несущую поверхность молибдена. Условия суперпродукции белка при формировании клеточного массива не приводят к существенным нарушениям морфологии клеток. Часть клеток, однако, име-

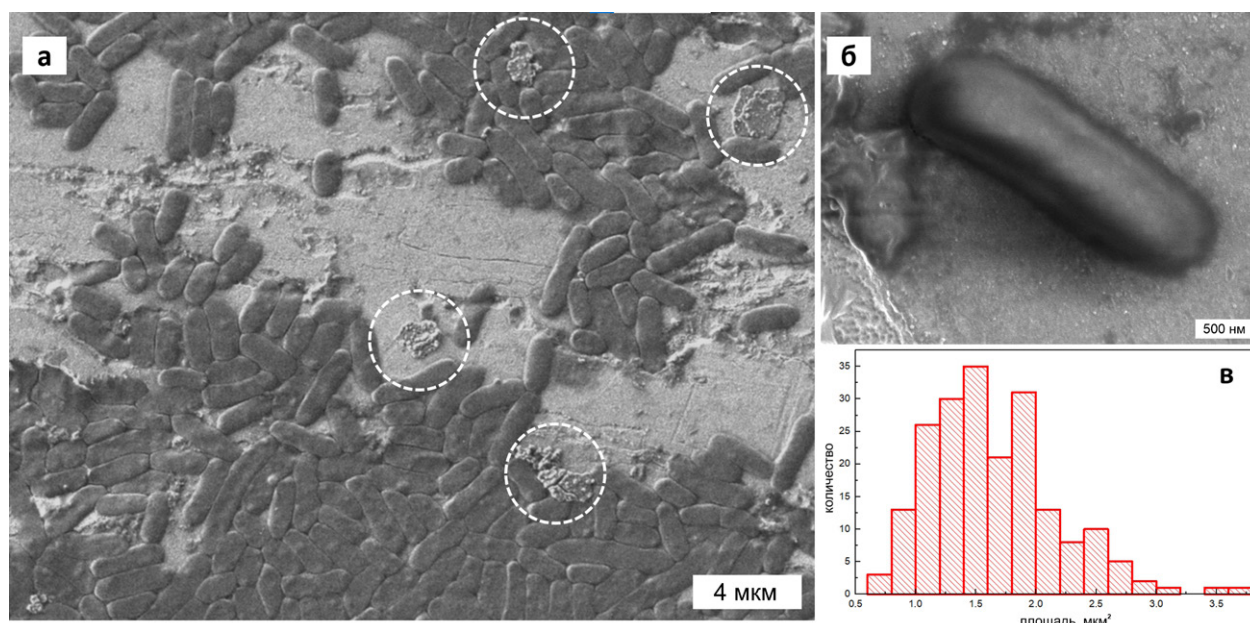


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия массива клеток кишечной палочки *E. coli* на подложке фольги молибдена. а: массив клеток, белым пунктиром выделены участки выброса белка; б: изображение одиночной клетки *E. coli*; в: распределение клеток по площадям их поверхности

ют размеры меньше ($\sim 1 \times 1$ мкм) или большие ($\sim 5 \times 1$ мкм), чем указано выше (рис. 1в). Это является результатом проходящего деления клеток в момент нанесения на подложку. Помимо формирующихся массивов клеток и непокрытых клетками участков фольги молибдена выделяется ряд элементов, обозначенных на рис. 1а белым пунктиром. Размер этих элементов сопоставим с размером клетки, они имеют случайные контуры, неравномерную морфологию и примыкают непосредственно к отдельно взятым клеткам, либо находится в пределах клеточного массива. Такие элементы не наблюдаются на поверхности массивов самих клеток и не находятся на отдельно взятых участках поверхности подложки, не покрытых *E. coli*. В то же время заметных нарушений формы и размеров клеток, к которым примыкают указанные элементы морфологии, не наблюдается. Следует учесть, что модифицированные клетки кишечной палочки формировались в условиях суперпродукции молекул белка бактериоферритина Dps, помещались после наслоения на поверхность подложки в камеру растрового электронного микроскопа и вакуумировались. Таким образом, происхождение этих массивов может быть связано с выбросами избыточного количества белка во внеклеточное пространство, в том числе при переходе в условия вакуума.

Рис. 2 содержит результаты микроанализа элементного состава участка поверхности, по-

крытого клеточным массивом. На рис. 2а приведено электронно-микроскопическое изображение участка поверхности, от которого получено картирование распределения атомов железа и азота (рис. 2б) и зарегистрирована спектральная информация (рис. 2в), содержащая сигнал от всех сортов атомов изучаемого участка образца размером около 15×20 мкм. Выбор атомов Fe и N для получения карты распределения элементов продиктован тем, что атомы азота содержатся только в клетках *E. coli* и не находятся на поверхности подложки.

В то же время атомы железа, как результат растворения соли Мора в культуральной жидкости, могут содержаться как в самих клетках, так и вокруг них. Кроме того, молекулы белка бактериоферритина Dps способны аккумулировать внутри своих полостей результат растворения соли Мора, формируя наночастицу системы железокислород, состоящую из ионов атомов железа в различном зарядовом состоянии: Fe^{2+} и Fe^{3+} [4, 8]. Именно «выброс» во внеклеточное пространство молекул белка бактериоферритина Dps предполагался нами в результате изучения данных РЭМ (см. выше, рис. 1а) для клеток *E. coli*, сформированных в условиях суперпродукции этого белка. Именно сигнал от атомов железа подтверждается спектральной информацией, полученной от наблюдаемого микроучастка поверхности (рис. 2в, пик при 700 эВ). В то же время данные картирования (рис. 2б) указывают на наиболь-

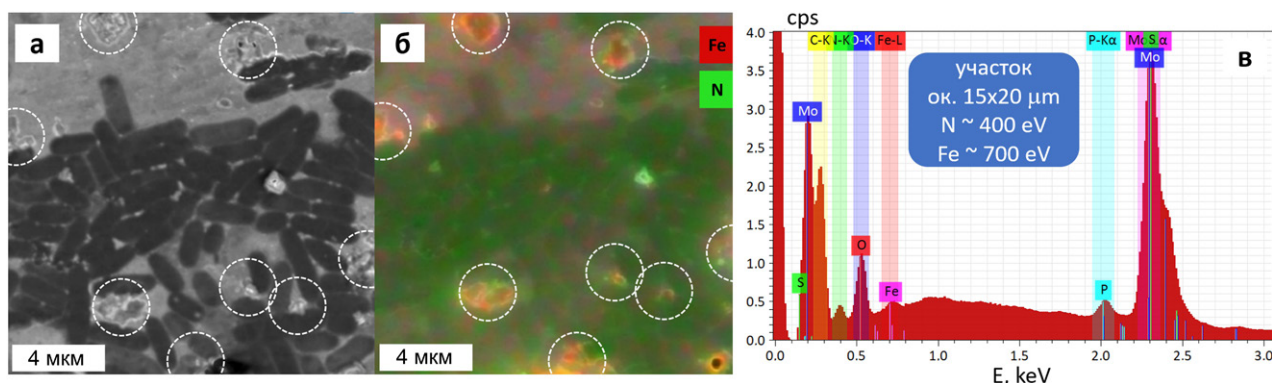


Рис. 2. Энергодисперсионный микроанализ участка поверхности с массивом клеток кишечной палочки *E. coli* на подложке фольги молибдена. а: РЭМ изображение, белым пунктиром выделены участки выброса белка; б: картирование распределения атомов железа (красный цвет) и азота (зеленый цвет); в: энергодисперсионный рентгеновский спектр

ший вклад сигнала от атомов железа на участках, обозначенных на рис. 1а, рис. 2а и б пунктирной белой линией. Эти участки мы связываем с «выбросом» белка Dps модифицированными клетками *E. coli* во внеклеточное пространство.

4. Выводы

Таким образом, по результатам изучения морфологии и элементного состава представляется возможным утверждать следующее. В условиях суперпродукции при росте клеток кишечной палочки *E. coli* молекулы бактериоферритина Dps вырабатываются в количествах, допускающих выброс этого белка во внеклеточное пространство без нарушения формы и размеров клеток кишечной палочки *E. coli*. Белок, выделяемый во внеклеточное пространство, содержит заметное количество атомов железа, что может являться результатом формирования биогибридных структур молекулами бактериоферритина Dps без разрушения их источника – клеток кишечной палочки. Такой подход к формированию биогибридных материалов на основе молекул белка клеточного происхождения может рассматриваться как перспективный для получения наночастиц системы железо-кислород заданных свойств, в том числе подлежащих длительному хранению или использованию в технологиях, например, адресной доставки наночастиц, функционализации доступных поверхностей.

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. Никандров В. В. Неорганические полупроводники в биологических и биохимических системах: биосинтез, свойства и фотохимическая активность. *Успехи биологической химии*. 2000;40: 357–396.
2. Behrens S. S. Synthesis of inorganic nanomaterials mediated by protein assemblies. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18: 3788–3798. <https://doi.org/10.1039/B806551A>
3. *Biological and Bio-inspired Nanomaterials. Properties and Assembly Mechanisms*. S. Perrett, A. K. Buell, T. P. J. Knowles (ed.). Singapore: Springer; 2019. 440 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-9791-2>.
4. Парина Е.В., Антипов С.С., Беликов Е.А., ... Турищев С.Ю. Исследования био-наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка DPS методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9267>
5. 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>
6. Antipov S.S., Pichkur E.B., Praslova N.V., ... Turishchev S.Yu. High resolution cryogenic transmission electron microscopy study of Escherichia coli Dps protein: first direct observation in quasinative state. *Results in Physics*. 2018;11: 926–928. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.059>
7. Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., ... Ozoline O. The Oligomeric form of the escherichia coli Dps protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11):1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>
8. Турищев С. Ю., Антипов С. С., Новолокина Н. В., ... Домашевская Э. П. Синхротронные исследования в мягком рентгеновском диапазоне зарядового состояния ионов железа в ферригидритном ядре ферритина Dps

Escherichia coli. *Биофизика*. 2016;61(5): 837–843. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27327330>

9. Паринаова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., ... Турищев С. Ю. Локализация молекул белка Dps *E. coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

10. Antipov S. S., Tutukina M. N., Preobrazhenskaya E. V., ... Ozoline O. N. The nucleoid protein Dps binds genomic DNA of *Escherichia coli* in a non-random manner. *PLOS ONE*. 2017;12(8): 1–27. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182800>

11. Hudson A. J., Andrews S. C., Hawkins C., ... Gues J. R. Overproduction, purification and characterization of the *Escherichia coli* ferritin. *European journal of biochemistry*. 1993;218(3): 985–995. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1993.tb18457.x>

12. Turishchev S. Yu., Marchenko D., Sivakov V., ... Antipov S. S. On the possibility of photoemission electron microscopy for *E. coli* advanced studies. *Results in Physics*. 2020;16: 102821-1 -3. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102821>

13. Alvear-Daza J. J., García-Barco A., Osorio-Vargas P., Gutierrez-Zapata H. M., Sanabria J., Rengifo-Herrera J. A. Resistance and induction of viable but non culturable states (VBNC) during inactivation of *E. coli* and *Klebsiella pneumoniae* by addition of H₂O₂ to natural well water under simulated solar irradiation. *Water Research*. 2021;188(116499):1-11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116499>

14. He Q., Liu D., Guo M., ... Guo M. Antibacterial mechanism of ultrasound against *Escherichia coli*: Alterations in membrane microstructures and properties. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021;73(105509): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2021.105509>

15. Sambrook J. *Molecular cloning: a laboratory manual* J. Sambrook, E. F. Fritsch, T. Maniatis (eds.). Cold Spring Harbor Laboratory Press; 1989. 1546 p.

Информация об авторах

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики и физического материаловедения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Беликов Евгений Александрович, аспирант кафедры общей физики и физического материаловедения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

bp4nth3r@mail.ru

Паринаова Елена Владимировна, к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики и физического материаловедения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>

parinova@phys.vsu.ru

Куреша Дэниэль Зафарович, студент кафедры общей физики и физического материаловедения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

kureshi@phys.vsu.ru

Чуvenкова 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

Sivakov Vladimir, PhD, руководитель группы, Leibniz Institute of Photonic Technology (Jena, Germany).

<https://orcid.org/0000-0002-3272-501X>

vladimir.sivakov@leibniz-ipht.de

Антипов Сергей Сергеевич, д.б.н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

ss.antipov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.08.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 05.09.2025; опубликована онлайн 01.04.2026.

**Юбилей****Юбилей профессора Александра Викторовича Введенского**

2 апреля 2026 года Александру Викторовичу Введенскому, доктору химических наук, почетному работнику высшего профессионального образования РФ, профессору кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, исполняется 80 лет.

Вся жизнь Александра Викторовича тесно связана с физической химией и проблемами электрохимии, как фундаментальными, так и прикладными. Окончив физический факультет Воронежского государственного университета (ВГУ) в 1968 году, он прошел путь от ассистента и младшего научного сотрудника до профессора и заведующего кафедрой. В 1979 году защитил кандидатскую диссертацию «Механизм и кинетика взаимодействия меди с разбавленными хлоридными растворами и обессоленной водой» по специальности 02.00.04 — «Физическая

химия», а затем в 1994 году докторскую диссертацию по той же специальности на тему «Термодинамика и кинетика селективного растворения бинарных твердых растворов», в которой сделан заметный вклад в построение общей теории растворения сплавов с аналитическим описанием кинетических закономерностей. В ней впервые представлена достаточно полная и последовательная физико-химическая модель анодного растворения гомогенного сплава. В 1996 году Александру Викторовичу присвоено ученое звание профессора, в 1998 году он становится членом Международного электрохимического общества (ISE). В течение двадцати лет, с 2000-го по 2019 год А. В. Введенский руководил кафедрой физической химии ВГУ. Выдающиеся организаторские способности и кипучая энергия позволили создать все необходимые условия для успешной научно-образовательной работы на кафедре и укрепления взаимосвязи с учреждениями Российской академии наук (РАН), другими российскими и зарубежными вузами. В настоящее время Александр Викторович руководит совместной лабораторией с Институтом физической химии и электрохимии РАН «Сопряженные процессы в электрохимии и коррозии металлов».

Тесное взаимодействие и совместная работа с Учителем – профессором Игорем Кирилловичем Маршаковым, ведущим российским специалистом по коррозии, в значительной степени повлияли на научный стиль и характер А. В. Введенского как ученого и преподавателя. Александра Викторовича отличает принципиальность и целеустремленность, ответственный и творческий подход к решению целого спектра научно-педагогических проблем. Предлагая новые научные идеи, он принимает активное участие в их реализации, постановке актуальных задач в рамках научных направлений кафедры и формировании оригинальных способов их решения.



Авторитет профессора А. В. Введенского в области физической химии и электрохимии широко признан. Сфера его научных интересов – кинетика многостадийных электродных процессов; эффекты структурно-вакансионной неравновесности и химического состава в электрохимии твердых растворов металлов и адсорбции компонентов среды; строение заряженных межфазных границ; электрокаталитические реакции на сплавах; селективное анодное растворение сплавов, осложненное образованием труднорастворимых соединений; нестационарные методы электрохимических исследований; фотоэлектрохимия; квантово-химическое моделирование процессов адсорбции. Результаты его исследований представлены в нескольких монографиях, более чем в 700 научных работах. Они обсуждались на многочисленных Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах, неоднократно получали грантовую поддержку различных Российских и Международных фондов.

На протяжении всех 56 лет своей научной и преподавательской деятельности Александр Викторович уделял большое внимание подготовке специалистов в области физической химии и электрохимии. В разные периоды работы на кафедре Введенский А. В. на высоком профессиональном уровне читает лекции по курсам «Физическая химия», «Основы электрохимии», «Кинетика электрохимических процессов», «Физикохимия адсорбционных процессов», «Акту-

альные проблемы физической химии» и другим дисциплинам. Является активным сторонником внедрения результатов научных и прикладных исследований в учебный процесс. Профессор А. В. Введенский являлся научным руководителем, консультантом и наставником более 20 аспирантов и соискателей, которые стали кандидатами и докторами наук. В настоящее время он возглавляет ведущую научно-педагогическую школу ВГУ «Электрохимия и коррозия металлов и сплавов».

В течение многих лет Александр Викторович является председателем диссертационного совета 24.2.288.04 (ранее – Д212.038.08, г. Воронеж) по химическим наукам, членом редколлегии научного журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», редакционного совета научного журнала «Вестник Пермского университета. Серия: Химия», диссертационного совета 24.2.408.02 (ранее – Д 212.260.06, г. Тамбов), Научного совета по физической химии Российской академии наук.

Преданность Александра Викторовича любимому делу, его повышенное чувство ответственности и требовательность, корректность и такт высоко ценятся студентами, аспирантами и коллегами.

Дорогой Александр Викторович, желаем Вам крепкого здоровья, новых творческих идей и успехов в решении сложных электрохимических задач. Долгих лет счастливой жизни!

*Студенты, коллеги и друзья,
редколлегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»*



Правила для авторов – редакция 2026 года

Статьи представляются в текстовом редакторе **Microsoft Word 2003** версии.

Шрифт набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Журнал “Конденсированные среды и межфазные границы” принимает статьи на русском и английском языках. Для первоначального рассмотрения от российских авторов принимаются статьи на русском языке. К русскоязычной статье обязательно должна быть представлена информация на английском языке – название, аффилиация, аннотация, ключевые слова, информация об авторах.

Договор с авторами заключается после принятия положительного решения о публикации статьи

Научная статья / Обзорная статья / Краткое сообщение (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/000>

Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

(заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

Н. Н. Афонин^{1✉}, В. А. Логачева²

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»,

ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,

Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

Цель статьи: актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

Экспериментальная часть: даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

Выводы: излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

Ключевые слова: должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования.

(рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения)

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №_____.

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

(в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью)

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/000>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/000>

✉Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2025

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Review/Research article/Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/000>

Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt

(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)

N. N. Afonin^{1✉}, V. A. Logacheva²

¹Voronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation
(адрес берется с английского сайта организации)

²Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

(переводится на английский язык текст аннотации)

Purpose:

Experimental:

Conclusions:

Keywords: Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, research project No. ____.

Acknowledgements: The DTATGA, XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.

The author is grateful to A. V. Naumov, A. I. Popov, V. V. Gusarov for discussing the problem, A. A. Alexandrov and A. A. Luginina for conducting the experiments.

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/000>

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/000>

✉Nikolay N. Afonin, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2026

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

СТРУКТУРА СТАТЬИ (IMRAD)

Введение

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источников, из которых не менее 30 % являются научными статьями из ядра РИНЦ, не более 20 % являются собственными работами, не менее 50 % источников, в том числе зарубежные, опубликованы в последние пять лет. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Пример оформления:

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно **только** на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Следует указать фамилии авторов, название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

Экспериментальная часть

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

Результаты и обсуждение

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), единицы измерений и т. д. оформляются **на английском языке**. Формулы набираются только средствами **Microsoft Office Equation 3** или **Math Type** по левому краю без абзаца. Все обозначения в формулах набираются латинскими буквами, курсивом. Цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

Пример оформления:

2.1. Рентгенодифракционные исследования

Пример оформления подписей к рисункам: рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подписей к рисункам на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки **только на английском языке** представляются отдельными файлами в формате *.tif, *.jpg, *.cdr, *.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

Выводы или Заключение

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные результаты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

Заявленный вклад авторов

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

Пример 1:

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Пример 2:

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)

Примеры оформления:**Статьи в научных журналах**

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Перов Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нано-порошков феррита лантана, допированного кадмием. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>

Книги и монографии

4. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

5. Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>

6. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике* / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

Материалы конференции

7. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

Интернет ресурс

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Патент

9. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Рахманина Ю. А., Чеканов В. С. *Индикатор ультразвука 2*. Патент РФ: № 2446384. Опубл. 27.03.2012, бюл. № 9.

Диссертации и авторефераты

10. Баженов В. Е. *Изучение кристаллизационных процессов тройных сплавов с целью оценки их склонности к неравновесной кристаллизации*: дис. ... канд. тех. наук. М.: 2013. 25 с. Режим доступа: [https://www.dissercat.com/content/izuchenie-kristallizatsionnykh-protsessov-troinykh-splavov-s-tselyu-otsenki-ikh-sklonnosti-k](https://www.dissercat.com/content/izuchenie-kristallizatsionnykh-protsessov-troinykh-splavov-s-tselyu-otsenki-ikh-sklonnosti-k-neravnovesnoy-kristallizatsii)

References**Примеры оформления:****Journal article**

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Alekhina Y. A., Nguyen A. T., Mittova V. O., Pham V. Synthesis, composition and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopowders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/S0020168521040075>

Book: print

4. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley; 1986. 479 p.

5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

6. *Nanostructured oxide materials in modern micro-, nano- and optoelectronics*. V. A. Moshnikov, O. A. Aleksandrova (eds.). Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU “LETI” Publ., 2017. 266 p. (in Russ.)

Conference proceeding: individual paper

7. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Patent

9. Chekanov V. V., Kandaurova N. V., Rakhmanina Yu. A., Chekanov V. S. *Ultrasound indicator 2**. Patent RF: No. 2446384. Publ. 27.03.2012, bull. No. 9. (In Russ.)

Thesis and extended abstract of thesis

Pashkov A. I. *Research and development of technology for obtaining alloys of the Cu-Mn-Ni system by mechanical alloying for high-temperature soldering**. Cand. tech. sci. diss. Abstr. Moscow: 2009. 28 p. (In Russ.). Available at: <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-i-razrabotka-tehnologii-polucheniya-splavov-sistemy-cu-mn-ni-metodom-mekhanich>

Если нет переведенной версии, дается английский перевод названия статьи (книги) без транслитерации. Чаще всего перевод названия статьи можно найти на странице журнала в сети Интернет, или на странице журнала в РИНЦ на сайте <http://elibrary.ru/>. Если такое название не удастся найти, то Вы можете перевести ее название на английский язык самостоятельно, после такого перевода необходимо поставить звездочку* и в конце списка оставить примечание:

*Перевод названий источников выполнен автором статьи / Translated by author of the article.

Звездочка ставится после каждого названия, переведенного лично автором статьи. Если перевод названия был найден в верифицированных источниках, звездочку ставить не надо. Транслитерируются только фамилии авторов и русскоязычные названия издательств. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки перед DOI (In Russ., abstract in Eng.).

Информация об авторах

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>) и электронная почта указываются на следующей строке.

Пример оформления:

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

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.ac.ru

Nikolay N. Afonin, Dr. Sci. (Chem.), Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>

nafonin@vspu.ac.ru

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

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>

kcmf@main.vsu.ru

Vera A. Logachova, Cand. Sci. (Chem.), Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>

kcmf@main.vsu.ru

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Valery V. Voronov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию __.__.2026; одобрена после рецензирования __.__.2026; принята к публикации __.__.2026; опубликована онлайн __.__.2026.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

Пример оформления:

Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature $T_{\text{ок}}$: 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Таблица 1. Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Table 1. The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

Пример оформления рисунков:

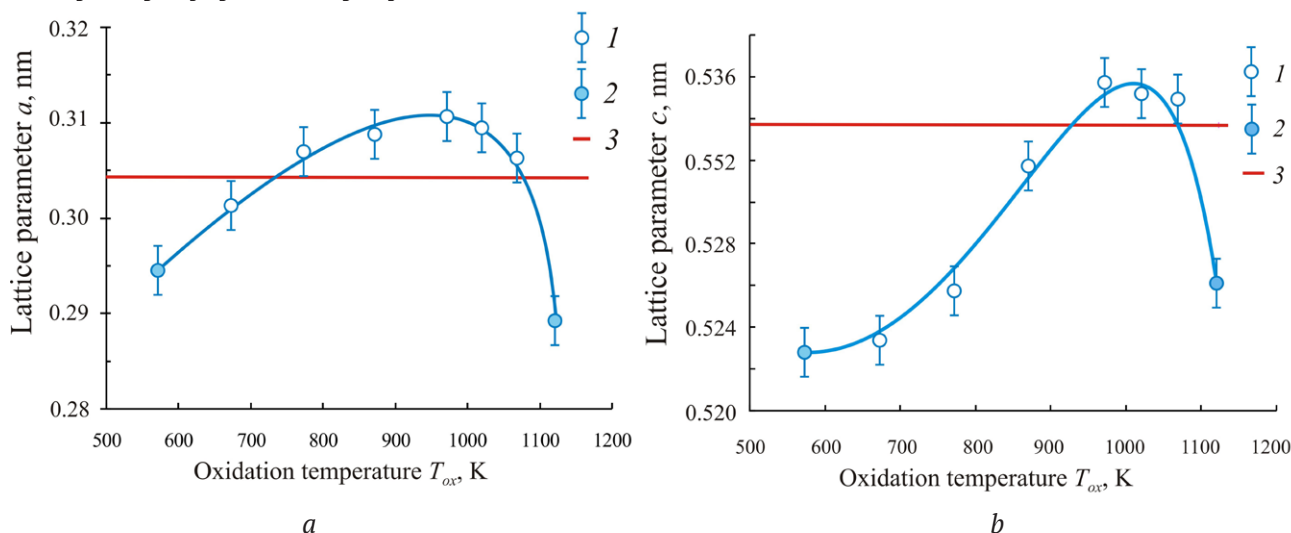


Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature T_{ox} : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Пример оформления таблиц:

Таблица 1. Значения ионных радиусов палладия Pd^{2+} и кислорода O^{2-} [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов R_{ion} , нм
Pd^{2+}	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O^{2-}	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

Table 1. Values of palladium Pd^{2+} and oxygen O^{2-} ionic radii [30–32]

Ion	Coordination number CN	Coordination polyhedron	Values of ionic radii R_{ion} , nm
Pd^{2+}	4	Square (rectangular)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O^{2-}	4	Tetragonal tetrahedron	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

ПЕРЕВОД СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКИЙ ЯЗЫК

При положительном решении о принятии статьи к публикации и утверждения финального оригинал-макета авторы **в течение 7 дней** предоставляют англоязычную версию статьи. **Объем английского текста должен соответствовать русскому.** Для подтверждения качества авторам необходимо либо предоставить сертификат качества от компании Elsevier (<https://webshop.elsevier.com/language-editing/>), либо получить положительное решение от редактора журнала, являющегося носителем английского языка. **Технический перевод (допускается использование только американского языка) осуществляется за счет авторов.** Есть возможность воспользоваться услугами дипломированного переводчика по языковому редактированию и научному переводу, ре-

комендованного журналом “Конденсированные среды и межфазные границы” (координаты можно узнать в редакции). При подготовке перевода необходимо руководствоваться опубликованными Европейской ассоциацией научных редакторов рекомендациям EASE (European Association of Science Editors) для авторов и переводчиков научных статей: <https://ease.org.uk/publications/author-guidelines-authors-and-translators/>

СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. Сопроводительное письмо, служащее официальным направлением от учреждения. Должно содержать следующую информацию: статья соответствует научной специальности ВАК (из перечисленных на сайте журнала), рукопись не находится на рассмотрении в другом издании; не была ранее опубликована; все авторы ее читали и одобрили; авторы несут ответственность за достоверность представленных в рукописи материалов (PDF файл).

2. Заключение о возможности открытого опубликования (PDF файл).

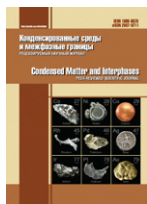
3. Экспертное заключение комиссии внутреннего экспортного контроля (PDF файл).

4. Лицензионный договор <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>, подписанный всеми авторами, **пересылается почтой на адрес редакции**: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет, к. 351, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

5. Рукопись.

КОРРЕКТУРА

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем **в трехдневный срок**. В авторской корректуре допускаются лишь исправления опечаток, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах. Исправления вносятся в pdf файл статьи, **выбрав** инструменты «выделение» и «комментарии и пометки».



Аннотации на английском языке

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13554>**Tunable magnetic, dielectric, and optical properties of cobalt ferrite/PVA nanocomposites: Effect of nanoparticle calcination temperature**Noor A. Saeed¹, Wafaa A. Hussain¹, Mukhlis M. Ismail¹, Mudatheer M. Al-Slivani²¹Department of Applied Physics, College of Applied Science, University of Technology, Baghdad, Iraq²Al-Furqan University, College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, Mosul, Iraq**Abstract****Objectives:** This study investigates the magnetic and dielectric properties of nanocomposites composed of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles embedded in a polyvinyl alcohol (PVA) matrix.**Experimental:** CoFe₂O₄ nanoparticles were synthesized via a sol-gel auto-combustion method and subsequently calcined at 600 and 900 °C. X-ray diffraction results indicated that increasing the calcination temperature from 600 to 900 °C led to an increase in crystallite size from 23.3 nm to 48.5 nm. This was accompanied by an enhancement in saturation magnetization (*M_s*) from 68.7 emu/g to 81.3 emu/g and a decrease in coercivity (*H_c*) from 1150 to 860 Oe.**Conclusions:** Most importantly, the PVA/CoFe₂O₄ composites exhibited enhanced dielectric properties compared to pure PVA. At 100 Hz, the dielectric constant (ϵ') of the composite increased from approximately 18 (for PVA/CF600) to 42 (for PVA/CF900), values significantly higher than that of pure PVA, which was approximately 9. This enhancement highlights a synergistic effect between the ferrite nanoparticles and the polymer matrix, opening possibilities for designing composites with tunable dielectric responses for applications such as embedded capacitors and electromagnetics wave absorption devices.**Keyword:** Cobalt ferrite, Nanocomposites, Polyvinyl alcohol (PVA), Magnetic properties, Dielectric constant, Optical band gap, Sol-gel**For citation:** Saeed N. A., Hussain W. A., Ismail M. M., Al-Slivani M. M. Tunable magnetic, dielectric, and optical properties of cobalt ferrite/PVA nanocomposites: Effect of nanoparticle calcination temperature. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 3–14. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13554>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13555>**On the formation of the Ag₂Si metastable phase in an Ag-Si film obtained by ion-beam sputtering**K. A. Barkov¹, V. V. Babakov¹, G. P. Potudansky¹, S. A. Ivkov¹, Ya. A. Peshkov¹, I. V. Polshin¹, E. S. Kernovsky¹, S. Y. Khydyrova², K. M. Moiseev², I. E. Zanin¹, A. K. Pelagina¹, N. S. Buylov¹, Tran Van Tu³, A. E. Nikonov⁴, A. V. Sitnikov⁴¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Bauman Moscow State Technical University,

2nd Baumanskaya st., 5, p. 1, Moscow 105005, Russian Federation

³University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh city,

217 Hong Bang Street, Ward 11, District 5, HCMC, Viet Nam

⁴Voronezh State Technical University,

84 20 let Oktyabrya st., Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract**Objectives:** Nanocomposite films based on Ag-Si compounds have application in many areas of science and technology. However, their manufacturing process can be accompanied by the formation of silicides and metastable phases. In this connection, the task of developing methods for their identification arises. In this work, we attempted to solve this task using X-ray diffraction, ultra-soft X-ray emission spectroscopy, and theoretical calculations of the electron density of states for an Ag₅₅Si₄₅ film obtained by ion-beam sputtering of a composite target.**Experimental:** As a result of comprehensive studies, a nanogranular structure of the film was revealed, with an average silver particle size of ~15 nm, separated by a matrix based on phases of amorphous silicon *a*-Si, SiO₂, and suboxide SiO_{1.3}, as well as a silver silicide phase. A comparison of the experimental Si *L*_{2,3} X-ray emission spectrum of the Ag₅₅Si₄₅ film with theoretically calculated spectra of the AgSi₃, Ag₂Si, and Ag₃Si phases shows the best agreement with the spectrum of the Ag₂Si phase. Moreover, the Ag₂Si phase was detected in the works of other authors.**Conclusions:** Thus, based on X-ray diffraction, X-ray emission spectroscopy, and theoretical calculations of the electronic density of states, it has been established that a metastable Ag₂Si phase is formed in the Ag₅₅Si₄₅ film produced by ion-beam sputtering.**Keywords:** Metastable Ag-Si-based phases, AgSi₃, Ag₂Si, Ag₃Si, silver silicides, ion-beam sputtering, Ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES), Electronic density of states (DOS)**Funding:** This work was funded by the Russian Science Foundation, under grant number 23-79-10294, <https://rscf.ru/project/23-79-10294/>

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Acknowledgments: The research results were partially obtained using the equipment of the Voronezh State University's Center for Collective Use. URL: <http://ckp.vsu.ru>

For citation: Barkov K. A., Babakov V. V., Potudansky G. P., Ivkov S. A., Peshkov Ya. A., Polshin I. V., Kersnovsky E. S., Khydyrova S. Y., Moiseev K. M., Zanin I. E., Pelagina A. K., Buylov N. S., Tran Van Tu, Nikonov A. E., Sitnikov A. V. On the formation of the Ag₂Si metastable phase in an Ag-Si film obtained by ion-beam sputtering. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;(1): 15–27. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13555>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

Electrochemical reduction of nitrate ions on copper coatings of various roughness under conditions of mixed transport and kinetic control

F. A. Vdovenkov, P. P. Tarakanov, O. A. Kozaderov, P. V. Fomin

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Objectives: In this work, the influence of electrode surface roughness on the kinetics of the non-stationary electrochemical process of cathodic reduction of nitrate ion under conditions of mixed transport-kinetic control under potentiostatic polarization conditions is established.

Experimental: The research was carried out on two copper coatings obtained by galvanostatic deposition from a copper sulfate electrolyte, which was supplemented with various organic additives to vary the roughness of the synthesized copper coatings. The kinetics of the electrochemical reduction of nitrate ions on the obtained copper coatings were studied by transient electrochemical methods of voltammetry and chronoamperometry in an aqueous deaerated solution of 10 mM KNO₃ + 100 mM H₂SO₄. Potentiostatic measurements were performed at a cathodic potential of -470 mV, corresponding to a mixed transport-kinetic control. The surface roughness of the synthesized copper coatings was evaluated using atomic force microscopy and underpotential deposition of lead monolayer.

Conclusion: Based on the previously developed theoretical model of the electrochemical process occurring in a mixed transport-kinetic mode on a rough electrode, an approach is proposed for estimating the main parameters of the kinetic stage, taking into account normalization to the real surface area, using the example of the electrochemical reduction of nitrate ions on copper coatings of various roughness. Within the framework of this approach, it was found that a rougher copper coating is characterized by higher values of the heterogeneous constant of the rate and density of the exchange current, which indicates an increase in the electrocatalytic activity of copper in the reaction under study during the transition to electrodes with increased roughness.

Keywords: Surface roughness, Copper coating, Nitrate ion, Electrochemical reduction, Mixed kinetics, Atomic force microscopy, Voltammetry, Chronoamperometry

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 AFM studies were performed on the equipment of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Vdovenkov F. A., Kozaderov O. A., Tarakanov P. P., Fomin P. V. Electrochemical reduction of nitrate ions on copper coatings of various roughness under conditions of mixed transport and kinetic control. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 28–39. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13556>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

Silicon nanowires modified with Au/Ag nanoparticles for the label-free detection of prostate-specific antigen using surface-enhanced Raman spectroscopy

K. A. Gonchar^{1,2}, N. Yu. Saushkin³, J. V. Samsonova³, L. A. Osminkina^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics,

1, Leninskie Gory, Building 2, Moscow 119991, Russian Federation

²Institute of Biological Instrumentation, Russian Academy of Sciences,

7, Institutskaya st., Pushchino 142290, Russian Federation

³Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

1, Leninskie Gory, Building 3, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

Objective: Prostate-specific antigen (PSA) is an important biomarker widely used for the early diagnosis of prostate cancer. In this work, substrates based on silicon nanowires coated with bimetallic gold and silver nanoparticles (AuAg@SiNWs) are presented for the highly sensitive detection of PSA using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS).

Experimental: The fabrication of AuAg@SiNWs was based on simple and readily accessible chemical etching and metal deposition techniques, making the approach suitable for scaling and potential biomedical applications. The thickness of the silicon nanowire array was approximately 800 nm, while the bimetallic nanoparticle layer was formed predominantly in the upper region of the nanostructures and exhibited a thickness of 100–200 nm. To ensure the biospecificity of the sensor, the surfaces of the AuAg@SiNW substrates were functionalized with antibodies.

Analysis of the SERS spectra revealed a clear dependence of the intensity of characteristic amide bands (in particular, at 1294 and 1030 cm⁻¹) on the PSA concentration, starting from 1 ng/mL. The calculated calibration curve in the concentration range of 0.001–1 µg/mL demonstrated a high degree of linearity ($R^2 = 0.96$), while the stable presence of characteristic spectral features at a concentration of 1 ng/mL indicates the high functional sensitivity of the proposed platform.

Conclusions: The results obtained demonstrate that AuAg@SiNW-based substrates possess significant potential for label-free and highly sensitive detection of protein cancer biomarkers, including PSA, and can be used as a platform for the development of compact biosensors for laboratory diagnostics and point-of-care applications.

Keywords: Silicon nanowires, Prostate-specific antigen (PSA), Surface-enhanced Raman spectroscopy

Funding: This research was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 22-72-10062; <https://rscf.ru/en/project/22-72-10062/>).

Acknowledgments: The authors acknowledge the use of equipment from the Educational and Methodological Center for Lithography and Microscopy of Lomonosov Moscow State University, as well as the Shared Research Facilities Center of Lomonosov Moscow State University “Technologies for the Fabrication of Novel Nanostructured Materials and Their Comprehensive Characterization.” The equipment was acquired by Lomonosov Moscow State University within the framework of the national project “Science and Universities” and the MSU Development Program.

For citation: Gonchar K. A., Saushkin N. Yu., Samsonova J. V., Osminkina L. A. Silicon nanowires modified with Au/Ag nanoparticles for the label-free detection of prostate-specific antigen using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 40–45. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13558>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

Thermodynamic study of the BiSI-BiSeI system by the electromotive force method

A. A. Qurbanov¹, E. J. Ahmadov², G. M. Shukurova³, I. J. Alverdiyev¹, Y. I. Jafarov³

¹Ganja State University,

187, H. Aliyev av., Ganja AZ-2000, Azerbaijan

²Institute of Chemistry,

113, H. Javid av., Baku AZ-1143, Azerbaijan

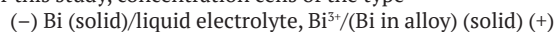
³Baku State University,

23, Z. Khalilov st., Baku Az-1148, Azerbaijan

Abstract

Objectives: Chalcogenides of arsenic subgroup elements and solid solutions based on them are of great interest as functional materials exhibiting thermoelectric, photoelectric, piezoelectric, optical, and other properties.

Experimental: This paper presents the results of a study of the thermodynamic properties of BiSI, BiSeI, and BiS_{1-x}Se_xI solid solutions using electromotive force (EMF) analysis. For this study, concentration cells of the type



were constructed and their EMFs were measured in the temperature range of 300–370 K. An ionic liquid, namely, morpholine formate, was used as the electrolyte. To select the compositions of the right-hand electrodes, solid-state equilibria in the BiSI-BiSeI-BiI₃ system were studied using X-ray diffraction analysis. Continuous solid solutions of the BiSI-BiSeI boundary system were shown to form stable tie-line with BiI₃. Using these data and literature information on boundary systems, a fragment of the solid-phase equilibria diagram for the Bi-S-Se-I system was constructed. Based on constructed diagram, the BiS_{1-x}Se_xI solid solutions of various compositions with a 2–3 mol % excess of BiI₃ and S_{1-x}Se_x were selected as electrode-alloys for the aforementioned concentration cells. The partial molar functions of bismuth in the alloys were calculated from the obtained pairs of $E(\text{mV})$ and $T(\text{K})$ values.

Conclusions: The constructed phase diagram made it possible to determine the virtual reactions of potential formation corresponding to the aforementioned partial molar functions and calculate the standard thermodynamic functions of formation and the standard entropies of bismuth thio- and selenide and BiS_{1-x}Se_xI solid solutions. The calculations were performed using literature data on the corresponding standard integral thermodynamic functions of the BiI₃ compound and S_{1-x}Se_x alloys involved in potential-forming reactions. The thermodynamic functions of the BiSI and BiSeI compounds were compared with existing fragmentary literature data, and for solid solutions, they were determined for the first time.

Keywords: Bismuth chalcogenides, Phase diagram, Solid solutions, EMF method, Thermodynamic functions, Ionic liquid

For citation: Qurbanov A. A., Ahmadov E. J., Shukurova G. M., Alverdiyev I. J., Jafarov Y. I. Thermodynamic study of the BiSI-BiSeI system by the electromotive force method. *Condensed Matter and Interphases*. 2026; 28(1): 46–56. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13590>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

Kinetics of cathodic deposition of copper from an acid sulfate solution in the presence of organic disulfides

E. A. Ilina, O. A. Kozaderov, N. V. Sotskaya, A. D. Golovinsky, E. D. Kolbeshkina, V. A. Polikarchuk

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Objectives: In this work, we established the kinetic patterns and evaluated the main parameters of heterogeneous nucleation and growth of a new phase during the electrocrystallization of copper during cathode deposition from an acid sulfate solution in the presence of organic disulfides (disodium salts of 3,3'-dithiodipropanedisulfonic acid, 4,4'-dithiodibenzene disulfonic acid and 3,3'-dithiodi(4-aminobenzene) sulfonic acids). The additives under study contain a disulfide group (-S-S-), which is characteristic of accelerators of the copper cathode deposition process in the implementation of electrochemical void-free filling of through holes (through silicon vias) of silicon wafers used in microelectronics in the manufacture of microcircuits.

Experimental: Electrodeposition of copper coatings was carried out from aqueous sulfate solutions of copper plating in galvanostatic mode. Using scanning electron microscopy, it was found that in the presence of all the studied organic disulfides, copper crystallites with clearer edges are formed in the acid sulfate electrolyte of copper plating than in solutions without additives. The presence of aromatic groups in the structure of the accelerator molecule increases the size of the crystallites of the galvanic copper deposit, and the additional introduction of terminal amino groups into the disulfide structure, on the contrary, leads to a decrease in the size of the crystallites. The latter can be explained by the bifunctional nature of 3,3'-dithiodi(4-aminobenzene)sulfonic acid, capable of exhibiting both an accelerating and leveling effect due to the presence of a disulfide group and an amino group in the structure, respectively. The kinetics of cathodic deposition of copper coatings was studied using transient electrochemical methods of voltammetry, chronopotentiometry, and chronoammetry. In the presence of the studied additives, the overvoltage of copper electrodeposition decreases, while the kinetics of the process does not change: the charge transfer stage proceeds irreversibly, the activation of nucleation sites is progressive, and the growth of a new phase is controlled by the diffusion of copper ions from the solution to the cathode surface.

Conclusions: The functionalization of aliphatic disulfide by the introduction of aromatic and amino groups does not lead to significant changes in the parameters of heterogeneous nucleation and the growth of a new phase during cathodic deposition of copper from an acid sulfate solution. However, the rate of electrocrystallization increases with the transition from aliphatic disulfide (disodium salt of

3,3'-dithiodipropanedisulfonic acid) to disodium salt of 3,3'-dithiodi(4-aminobenzene)sulfonic acid, which contains both aromatic groups and amino groups in its structure.

Keywords: Copper, Cathodic deposition, Organic disulfides, Kinetics, Voltammetry, Chronopotentiometry, Phase formation

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., Golovinsky A. D., Kolbeshkina E. D., Polikarchuk V. A. Kinetics of cathodic deposition of copper from an acid sulfate solution in the presence of organic disulfides. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 57–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13559>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13588>

Microstructural and hydrophilic properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer ABS samples with different 3D-printed patterns

A. S. Lenshin¹, V. E. Frolova¹, V. A. Makagonov², A. K. Pelagina¹, E. P. Domashevskaya¹

¹Voronezh State University,

1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

14, Moskovsky pr., Voronezh 94026, Russian Federation

Abstract

Objectives: The aim of this study is to investigate the influence of different 3D printing patterns, under identical thermal and mechanical parameters of the 3D printing process itself, on the microstructural and hydrophilic properties of amorphous ABS copolymer samples printed with five different 3D printing patterns by sequentially depositing layers using FDM (Fused Deposition Modeling).

Conclusions: The results of studying the printed samples using SEM, X-ray diffraction, IR spectroscopy, and contact angle measurements showed that the combination of thermal and mechanical effects during 3D printing in the studied extrusion mode does not cause noticeable orientation of the polymer chains of the original amorphous ABS copolymer, does not disrupt its intrastuctural chemical bonds, and the surface of all printed samples with five different patterns is hydrophilic. Moreover, the printed sample with the most complex geometry is the 1_Hilbert pattern, which has the most distorted morphology and surface defects and exhibits the highest contact angle ($\varphi = 67^\circ$), exceeding the corresponding values in samples with other patterns ($\varphi \approx 60^\circ$) by $\sim 10\%$, and has a hydrophilic surface.

Keywords: Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer ABS, Various 3D-printed patterns, Printed samples, Surface morphology, Amorphous state, IR spectra, Contact angles, Hydrophilic surface.

Funding: This work was supported in part by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under a state assignment for universities in the field of scientific activity, project no. FZGU-2026-0009, and the Advanced Engineering School of VSU.

For citation: Lenshin A. S., Frolova V. E., Makagonov V. A., Pelagina A. K., Domashevskaya E. P. Microstructural and hydrophilic properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer ABS samples with different 3D-printed pattern designs. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 69–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13588>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13591>

Effect of Sr²⁺ ions on the gas-sensitive properties of LaCrO₃ and GdCrO₃

Ya. M. Nemykh¹, V. F. Kostryukov¹, I. N. Gorbunov¹, E. V. Tomina^{1,2}

¹Voronezh State University,

1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Forestry University

8, Timiryazeva st., Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

Objectives: Thin films obtained from La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} and Gd_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} ($x = 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$) synthesized by the modified citrate method were studied.

Experimental: An analysis of the phase composition, structure, and gas-sensitive properties of films in the presence of carbon monoxide was carried out. Doping with Sr²⁺ ions led to an increase in the defect rate of nanoparticles due to the formation of vacancies in the oxygen sublattice. This phenomenon had a positive effect on their gas-sensitive properties.

Conclusions: It was found that samples of La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_{3-δ} and Gd_{0.9}Sr_{0.1}CrO_{3-δ} showed the highest sensory response at 180°C, 2.26 and 1.78, respectively. The results obtained confirmed the prospects of using these materials as gas sensors.

Keywords: Nanopowders, Perovskites, Gas-sensitive properties, Pechini method, LaCrO₃, GdCrO₃, Sr²⁺ doping

Acknowledgements: The research results were partially obtained on the equipment of the Voronezh State University Center for Collective Use: <http://ckp.vsu.ru>

For citation: Nemykh Y. M., Kostryukov V. F., Gorbunov I. N., Tomina E. V. Effect of Sr²⁺ ions on the gas-sensitive properties of LaCrO₃ and GdCrO₃. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 81–91. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13591>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13561>**Semi-empirical description of the regularity of change in thermal conductivity of single crystals based on the example of a concentration series of Ba_{1-x}La_xF_{2+2x} solid solutions**P. A. Popov¹, A. V. Shchelokov¹, N. V. Mitroshenkov¹, A. A. Kushnereva¹, V. A. Konyushkin², A. N. Nakladov¹, P. P. Fedorov², S. V. Kuznetsov²¹Petrovsky Bryansk State University

14, Bezhitskaya st., 241036 Bryansk, Russian Federation

²Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

38, Vavilov st., 119991 Moscow, Russian Federation

Abstract**Purpose:** To study the thermal conductivity of single crystals of a Ba_{1-x}La_xF_{2+2x} solid solution and a semi-empirical description of changes in thermal conductivity depending on the lanthanum content.**Experimental:** In the temperature range of 50–300 K, the thermal conductivity of single crystal Ba_{1-x}La_xF_{2+2x} samples with lanthanum content from $x = 0.001$ to $x = 0.300$ was determined by the experimental method of long heat flow.**Conclusions:** A monotonic concentration dependence of thermal conductivity has been revealed. A semi-empirical expression has been proposed to approximate the experimental values of thermal conductivity.**Keywords:** Barium difluoride, Lanthanum, Solid solution, Defect clusters, Thermal conductivity, Semi-empirical model**For citation:** Popov P. A., Shchelokov A. V., Mitroshenkov N. V., Kushnereva A. A., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V. Semi-empirical description of the regularity of change in thermal conductivity of single crystals based on the example of a concentration series of Ba_{1-x}La_xF_{2+2x} solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 92–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13561>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13562>**Features of equilibrium uranium sorption on the fibrous carboxylated sorbent FORPAN from carbonate-containing solutions simulating seawater**

M. A. Rahimli, S. R. Mamedova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,

113, H. Javid ave., Baku, AZ-1143, Azerbaijan

Abstract**Objectives:** The purpose of this work is to study and identify the features of the equilibrium sorption of uranium from carbonate-containing solutions on a fibrous sorbent obtained (at the St. Petersburg Institute of Textile and Light Industry named after S. M. Kirov) by synthesizing carboxylated polyacrylonitrile (PAN) fiber with formaldehyde, with the common name of FORPAN.**Experimental:** The equilibrium sorption of uranium by the carboxylated fibrous sorbent FORPAN from carbonate-containing solutions simulating seawater was studied in the range of initial concentrations ($3.36 \cdot 10^{-5}$ – $7.13 \cdot 10^{-4}$ mol/l) and temperatures (293–338 K) at pH = 7.85. It was found that during the contact of the fiber with the carbonate-containing uranium solution, a sharp decrease in the pH of the solution and the cleavage of the tricarbonat uranium complex occur due to the protolysis of carboxyl groups. Based on mathematical processing (using the least squares method) of the dependences of the equilibrium distribution coefficients of uranium (ml/g) on the equilibrium concentration of uranium in solution (mol/ml) at different temperatures, a generalized equation was obtained that made it possible to calculate the capacity of the fiber for uranium (mol/g) during its sorption from model solutions prepared based on Caspian Sea water in the range of studied concentrations and temperatures, as well as to calculate the capacity of the FORPAN sorbent relative to uranium in Caspian Sea water ($1.22 \cdot 10^{-5}$ mol/g = $2.9 \cdot 10^{-5}$ g/g) and the distribution coefficient of uranium in seawater ($1.6 \cdot 10^4$ ml/g) at $T = 293.3$ K.**Conclusions:** Based on the conducted studies of the features of equilibrium sorption of uranium from model carbonate-containing solutions and the results obtained, FORPAN fiber can be recommended for the extraction uranium from dilute carbonate-containing solutions of natural waters, in particular from Caspian Sea water, with a uranium content of $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, in the range of relatively low temperatures of 293–307 K.**Keywords:** Sorption, Uranium, Fibrous sorbent, Carbonate-containing solutions, Thermodynamics**For citation:** Rahimli M. A., Mamedova S. R. Features of equilibrium uranium sorption on the fibrous carboxylated sorbent FORPAN from carbonate-containing solutions simulating seawater. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 103–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13562>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>**Stability against crystallization and optical properties of (Ga₁₀Ge₁₅Te₇₅)_{100-x}(AgI)_x ($x = 0$ –15 mol %) glasses**E. A. Tyurina¹, A. P. Velmuzhov¹, M. V. Sukhanov¹, A. D. Plekhovich¹, D. G. Fukina², V. S. Shiryaev¹¹G. G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences,

49, Tropinin st., Nizhny Novgorod 603951, Russian Federation

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,

23, Gagarin aven., Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation

Abstract**Objectives:** Germanium telluride based glasses, due to their wide transparency range and high refractive index, are promising optical materials for the middle infrared range. The tendency of such glasses to crystallize, which limits their practical application, requires the search for new compositions and the study of their properties. The aim of this work was to investigate the stability against crystallization and optical transparency of (Ga₁₀Ge₁₅Te₇₅)_{100-x}(AgI)_x ($x = 0$ –15 mol %) glasses as new materials for fiber optics.**Experimental:** The glasses were analyzed using differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy combined with X-ray spectral microanalysis, and near- and mid-infrared spectroscopy. The main goal of the work is the establishment of high stability against crystallization of the studied glasses with a silver iodide content of 5–15 mol %.**Conclusions:** This makes it possible to consider such glasses as one of the most promising materials for the production of fibers with low

optical losses in the spectral range of 4–15 μm .

Keywords: Chalcogenide glass, Germanium telluride, Silver iodide, Crystallization, Middle infrared materials, Optical transmittance

Funding: The work was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 25-13-20046, Russia), <https://rscf.ru/project/25-13-20046/>.

For citation: Tyurina E. A., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., Plekhovich A. D., Fukina D. G. Stability against crystallization and optical properties of $(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{AgI})_x$ ($x = 0\text{--}15$ mol %) glasses. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 115–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13563>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13564>

MOCVD and ferromagnetic resonance of epitaxial $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films for high-frequency applications

A. A. Hafizov¹, M. N. Markelova¹, Gu Ruoxuan¹, I. E. Graboy¹, V. A. Amelichev², D. A. Volkov^{3,4}, D. A. Gabrielyan^{3,4}, A. R. Safin^{3,4}, S. A. Nikitov³, A. R. Kaul¹

¹Lomonosov Moscow State University,
1. Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

²S-Innovations,
20-2. Nauchnyy Proezd, Moscow 117246, Russian Federation

³Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences,
11-7 Mokhovaya st., Moscow 125009, Russian Federation

⁴National Research University Moscow Power Engineering Institute,
14-1, Krasnokazarmennaya st., Moscow 111250, Russia

Abstract

Objectives: The production of thin films of rare earth iron garnets with a narrower ferrimagnetic resonance (FMR) linewidth is extremely important in the development of spintronic materials. Among rare earth iron garnets, the compound $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, which has the highest saturation magnetization, is promising. The aim of this work is to study the dependence of the FMR linewidth of $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ iron garnet films on the lattice mismatch between the film and the substrate, as well as on the film thickness during their production by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD).

Experimental: Thin films of $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet were obtained by MOCVD technique on isostructural single-crystal substrates of $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (210), $\text{Gd}_3(\text{AlGa}_4)\text{O}_{12}$ (111) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (111). The films were studied by XRD, EDX, and FMR methods. The dependences of the FMR linewidth on the mismatch of the unit cell (UC) parameters of the garnet at the film–substrate interface, substrate orientation, and film thickness were studied.

Conclusions: It has been established that the minimum FMR linewidth (ΔH) of $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films is achieved on substrates with minimal mismatch at the interface. The dependence of ΔH on film thickness is shown to be extreme, with the minimum corresponding to a film thickness at which significant relaxation of epitaxial stresses has occurred, but the concentration of defects characteristic of the polycrystalline state is still low. Taking these factors into account will make it possible to obtain iron garnet films with a narrower ferromagnetic resonance linewidth, which can subsequently be used in various areas of spintronics as sensitive elements in microwave detectors.

Keywords: Thin films, Iron garnet, MOCVD, Structure, Ferrimagnetic resonance

Funding: This work was supported by a State assignment to Lomonosov Moscow State University, registration number AAAA-A21-121011590082-2.

For citation: Hafizov A. A., Markelova M. N., Gu R., Graboy I. E., Amelichev V. A., Volkov D. A., Gabrielyan D. A., Safin A. R., Nikitov S. A., Kaul A. R. MOCVD and ferromagnetic resonance of epitaxial $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films for high-frequency applications. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 126–136. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13564>

Short communication

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13565>

Lead-free smart materials based on alkali metal niobates: phase formation, crystal structure, macroscopic responses

S. I. Dudkina¹, D. I. Zorin¹, E. V. Glazunova^{1,2}, L. A. Shilkina¹, I. N. Andryushina¹, K. P. Andryushin^{1,2}, I. A. Verbenko¹, L. A. Reznichenko¹

¹Physics Research Institute of Southern Federal University,
194, Stachki ave., Rostov-on-Don 344090, Russian Federation

²Kh. I. Ibragimov Integrated Research Institute of the Russian Academy of Sciences,
21a, V. Aliyev Ave. (Staropromyslovoe Shosse), Grozny 364020, Chechen Republic, Russian Federation

Abstract

Objectives: In the global practice of researching various materials for piezoelectric devices, one of the first places is occupied by functional (smart) materials based on lead-containing compositions. However, the transition to environmentally friendly products, necessitated by the formation of new Russian and European legislative frameworks, has forced the search for other materials science solutions by eliminating lead from the elemental base of materials. An alternative to known compositions are solid solutions based on alkali metal niobates from morphotropic heterophase regions of the corresponding binary and ternary systems, characterized by extreme properties near the interphase boundaries. However, they have not found wide application in practice due to difficulties in phase formation during synthesis and the formation of a dense ceramic framework during sintering.

Experimental: In this work, using mechanical activation and hot pressing procedures, which were not previously used in such environments, it was possible to obtain lead-free, non-toxic ferroelectric piezoelectric ceramics with improved macroscopic responses due to the transformation of the phase coexistence regions.

Conclusions: As a result of the research, multi-frequency materials have been developed and created, including those with an elevated Curie temperature, piezoelectric sensitivity, thermal stability, and pyroelectric effect for various piezoelectric applications.

Keywords: Lead-free piezoceramics, Alkali metal niobates, Solid solutions, Interphase boundaries, Mechanical activation, Hot pressing

Funding: The study was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education Russian Federation (State

assignment in the field of scientific activity), within the framework of scientific project No. FENW-2026-0022

For citation: Dudkina S. I., Zorin D. I., Glazunova E. V., Shilkina L. A., Andryushina I. N., Andryushin K. P., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Lead-free smart materials based on alkali metal niobates: phase formation, crystal structure, macroscopic responses. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 137–142. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13565>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

Electronic structure and spatial architecture of chemically deposited high-phosphorus nickel coatings for application in advanced microelectronics technologies

V. V. Pobedinsky^{1,2}, N. S. Buylov^{1,2}, E. A. Ilina¹, D. L. Goloshchapov¹, E. S. Kersnovsky¹, I. V. Polshin¹, A. I. Chukavin³, K. V. Zolnikov⁴, P. P. Kutsko², P. L. Parmon², I. V. Semeykin², I. V. Konjaev², P. V. Seredin¹

¹Voronezh State University,

1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Research Institute of Electronic Technology,

5, Staryh Bolshevikov st., Voronezh 394033, Russian Federation

³Udmurt Federal Research Center Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

34, T. Baramzina st., Izhevsk 426067, Russian Federation

⁴Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov,

8, Timiryazeva st., Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

Objectives: This article examines the suitability of chemically deposited high-phosphorus nickel-phosphorus coatings as barrier layers for Through-Silicon Via (TSV) technology. Energy-dispersive X-ray microanalysis revealed that the phosphorus content in the coating is 10.2 wt. % (17.8 at. %). This high phosphorus concentration ensures the coating remains in an amorphous state, which is a critical prerequisite for effective barrier performance.

Experimental: Using X-ray photoelectron spectroscopy and soft X-ray spectroscopy, it was determined that the spherical globular formations comprising the coating have a core-shell structure. It was also demonstrated that the phosphorus concentration in the shell is higher than in the core.

Conclusions: The results obtained are of significant interest for advancing modern semiconductor manufacturing technologies, particularly in the area of heterogeneous 3D integration.

Keywords: Electroless nickel plating, High-phosphorus nickel coatings, Barrier layer, TSV technology, Heterogeneous 3D integration

Funding: This work was supported by a grant from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FZGU-2026-0009).

Acknowledgements: The research was conducted using equipment from the Gallium Nitride and Silicon Electronics Laboratory at Voronezh State University and the Research Institute of Electronic Engineering. X-ray photoelectron spectra were obtained at the Center for Physical and Physico-Chemical Methods of Analysis, Study of Properties and Characteristics of Surfaces, Nanostructures, Materials, and Products at the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Pobedinsky V. V., Buylov N. S., Ilina E. A., Goloshchapov D. L., Kersnovsky E. S., Polshin I. V., Chukavin A. I., Zolnikov K. V., Kutsko P. P., Parmon P. L., Semeykin I. V., Konjaev I. V., Seredin P. V. Electronic structure and spatial architecture of chemically deposited high-phosphorus nickel coatings for application in advanced microelectronics technologies. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 143–147. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13560>

Detection of acetone by a sensor based on clinoptilolite

E. A. Popov¹, D. S. Potanina¹, E. V. Bogatikov¹

¹Voronezh State University,

1, Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Objectives: The active development of bioreactors used in a wide range of biotechnological, medical, agricultural, and environmental applications requires improvements in their components, including gas-sensitive sensors for various metabolites. Particular preference is given to sensors that are capable of recognizing the composition of complex gas mixtures without the use of bulky and expensive structures.

Experimental: Zeolite-based sensors are a promising technology. The ion conductivity relaxation curves of zeolites under the application of step voltage pulses are considered. The power dependence of the ion conductivity current over time is shown with parameters depending on the sorption of acetone vapors.

Conclusions: The results obtained demonstrate the possibility of using gas-sensitive sensors based on clinoptilolite for the detection of acetone, which is important for their use in microbioreactors.

Keywords: Clinoptilolite, Zeolite, Acetone, Gas-sensitive sensor, Microbioreactor, Ionic conductivity

For citation: Popov E. A., Potanina D. S., Bogatikov E. V. Detection of acetone by a clinoptilolite-based sensor. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13560>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13601>

***E. coli* cells as a source of biohybrid material: electron microscopy and microanalysis study**

S. Yu. Turishchev¹, E. A. Belikov¹, E. V. Parinova¹, D. Z. Kureshi¹, O. A. Chuvenkova¹, V. Sivakov², S. S. Antipov¹

¹*Voronezh State University,*

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²*Leibniz Institute of Photonic Technology,*

9, Albert-Einstein-Str., Jena 07745, Germany

Abstract

Objectives: The work relates to the research of *E. coli* cells formed under conditions of superproduction of the bacterioferritin protein Dps. These protein molecules are capable of forming biohybrid structures by accumulating inorganic nanoparticles of the iron-oxygen system with identical properties, including sizes within the nanometer range, in their internal cavities. Current methods of obtaining bacterioferritin Dps protein molecules rely on destroying their source: *E. coli* cells. A key issue for study and subsequent application is establishing whether it is possible to obtain these protein molecules without destroying *E. coli* cells in order to form biohybrid structures.

Experimental: *E. coli* cells were grown under conditions of superproduction of bacterioferritin Dps protein molecules, then deposited on a molybdenum foil substrate for electron microscopy and energy-dispersive microanalysis studies. Based on the resulting data on morphology data and elemental composition, the possibility of forming protein molecules without destroying the cells was investigated in order to create biohybrid structures based on them.

Conclusions: It has been established that under conditions of protein superproduction, *E. coli* cells produce bacterioferritin Dps molecules, with a significant amount of this protein possibly being released into the extracellular space. The morphology of *E. coli* cells themselves does not change under conditions of superproduction and protein emission. When Mohr's salt was added to the culture fluid, the released protein contains a significant amount of iron atoms, which may result from bacterioferritin Dps molecules forming biohybrid structures. These results demonstrate a simple, affordable method of forming biohybrid structures containing iron-oxygen nanoparticles for use in technologies, including the targeted delivery of nanoparticles and the functionalization of accessible surfaces.

Keywords: *E. coli* cells, Dps protein molecules, Protein superproduction, Biohybrid material, Scanning electron microscopy, Energy-dispersive microanalysis, Morphology and composition

Funding: The study was funded by the Russian Science Foundation, research project No. 25-12-00413, <https://rscf.ru/project/25-12-00413/>. VS acknowledges the German Research Foundation (DFG) for financial support under project no. SI1893/18-1 (2018-2019).

For citation: Turishchev S. Yu., Belikov E. A., Parinova E. V., Kureshi D. Z., Chuvenkova O. A., Sivakov V., Antipov S. S. *E. coli* cells as a source of biohybrid material: electron microscopy and microanalysis study. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(1): 153–158. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13601>